

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
G01N 27/00

(11) 공개번호 특1999-007223  
(43) 공개일자 1999년01월25일

(21) 출원번호	특1998-023574
(22) 출원일자	1998년06월23일
(30) 우선권 주장	97-180247 1997년06월23일 일본(JP) 97-187149 1997년06월30일 일본(JP) 97-190751 1997년07월02일 일본(JP)
(71) 출원인	리켄 가부시기가이샤 오구치 구니히코 일본 도쿄도 지요다구 구단기타 1-13-5
(72) 발명자	가오 윤즈히 일본 사이타마켄 구마가야시 스에히로 4-14-1 리켄 가부시기가이샤 구마가야 브란취 내 나카노우치 유키오 일본 사이타마켄 구마가야시 스에히로 4-14-1 리켄 가부시기가이샤 구마가야 브란취 내 구니모토 아키라 일본 사이타마켄 구마가야시 스에히로 4-14-1 리켄 가부시기가이샤 구마가야 브란취 내 하세이 마사하루 일본 사이타마켄 구마가야시 스에히로 4-14-1 리켄 가부시기가이샤 구마가야 브란취 내 안 용티이 일본 사이타마켄 구마가야시 스에히로 4-14-1 리켄 가부시기가이샤 구마가야 브란취 내 오노 다카시 일본 사이타마켄 구마가야시 스에히로 4-14-1 리켄 가부시기가이샤 구마가야 브란취 내
(74) 대리인	이병호, 최달웅

심사청구 : 있음

(54) 가스 센서

요약

본 발명의 산화 질소 센서는 산소 이온 전도성을 갖는 고체 전해 기판과, 고체 전해 기판의 일측에 형성되고 산소에만 반응하는 귀금속 기준 전극과, 그리고 고체 전해 기판의 맞은편에 형성되고 NO<sub>x</sub>와 산소에 반응하는 감지 전극을 포함한다. 감지 전극과 기준 전극에 형성된 전위차가 NO<sub>x</sub> 농도를 나타내는 신호로 출력된다. 검사 또는 측정할 가스 내의 산화 질소가 NO<sub>2</sub>와, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 NO<sub>3</sub>와 같은 질소의 과산화물로 변화한 후에, 상기 감지 전극에 의해 검사 또는 측정할 가스 내의 산화 질소가 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 NO<sub>3</sub>와 같은 질소의 과산화물이나 NO<sub>2</sub>와 상기 질소의 과산화물의 혼합 가스로써 감지된다.

대표도

도1

영세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 센서의 단면도.

- 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 센서의 단면도.
- 도 3은 전기 전위와 산화 전류의 관계를 나타낸 그래프.
- 도 4는 NO<sub>2</sub> 농도와 검출 전압의 관계를 나타낸 그래프.
- 도 5는 본 발명에 의하여 단일 챔버로 구성된 산화 질소 센서의 단면도.
- 도 6은 본 발명에 의하여 단일 챔버로 구성된 산화 질소 센서의 분해 사시도.
- 도 7은 본 발명에 의하여 두 개의 챔버로 구성된 산화 질소 센서의 단면도.
- 도 8은 본 발명에 의하여 두 개의 챔버로 구성된 산화 질소 센서의 분해 사시도.
- 도 9는 본 발명에 의하여 두 개의 챔버로 구성된 산화 질소 센서에서 산소 농도에 대한 센서 출력과 반응 속도의 의존성을 나타낸 그래프.
- 도 10은 본 발명에 의하여 한 개의 챔버로 구성된 산화 질소 센서에서 NO<sub>x</sub> 농도와 센서 출력의 관계에 대한 다공체의 효과를 나타낸 그래프.
- 도 11은 본 발명에 따른 전극의 (동평면상의) 기본 부품 장치의 일례를 나타낸 정면도.
- 도 12는 본 발명에 따른 전극의 (상측 및 하측의) 기본 부품 장치의 일례를 나타낸 정면도.
- 도 13은 본 발명의 전극을 이용한 응용예를 나타낸 정면도.
- 도 14는 본 발명에 따른 Pt-Rh(5%) 전극의 부품 출력 특성(NO<sub>x</sub> 농도 의존도)을 나타낸 그래프.
- 도 15는 본 발명에 따른 전극에서 Rh 조성에 대한 NO 및 NO<sub>2</sub> 감도의 의존성을 나타낸 그래프.
- 도 16은 전체 NO<sub>x</sub> 센서 구조에서 산소 농도에 대한 의존성을 나타낸 그래프.
- 도 17은 본 발명에 따른 전극을 적용시킨 전체 NO<sub>x</sub> 센서 구조의 일례를 나타낸 단면도.
- 도 18은 본 발명에 따른 전극을 적용시킨 전체 NO<sub>x</sub> 센서 구조의 다른예를 나타낸 단면도.

#### 발명의 상세한 설명

##### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 가스 센서에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 내연기관으로부터 배출되는 연소 가스나 배출 가스 내에 함유되어 있는 산화 질소의 농도를 감지하기 위한 NO<sub>x</sub> 센서에 관한 것이다. 본 발명은 또한 일반적으로 연소 장치에서 배출되는 NO<sub>x</sub>와 특히 고온하의 자동차 배기 가스에 포함된 NO<sub>x</sub> 감지에 적합한 NO<sub>x</sub> 가스 감지를 위한 고체 상태 센서에 관한 것이다.

종래의 전형적인 고체 상태형 NO<sub>x</sub> 센서는 일본 특허 공고 번호 4-142455의 명세서에 설명되어 있다. 이 센서는 감지 환경에 놓여지는 이온 도체 상에 장착된 질산 전극과 기준 전극으로 구성되고, 전극에 형성된 전도력을 측정한다. 이 센서가 NO와 NO<sub>2</sub> 모두에 민감하기는 하지만 NO와 NO<sub>2</sub>에 대한 감도는 서로 다르다. 결과적으로, 두가지 가스가 공존하고 있는 측정 환경에서는 전체 NO<sub>x</sub>의 농도를 감지할 수 없고 NO나 NO<sub>2</sub>의 농도를 따로 감지하는 것이 불가능하다.

NO와 NO<sub>2</sub>에 대한 감도를 개선하기 위해서, 보조 전극을 코팅하거나 NO 산화 촉매와 혼합한 기전력형 센서가 고안된 바 있다(참조: 일본 특허 공고 번호 6-123726). 이 고안에 따르면, NO와 NO<sub>2</sub>가 공존하고 있는 가스에 함유된 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시킴으로써 단일 성분 가스를 얻을 수 있다. 이렇게 하여, 전체 NO<sub>x</sub> 농도를 감지할 수 있다. 그러나, 이 방법의 정확도는 종래의 분석 방법에서와 같이 촉매의 산화력에 의해 결정되고, 실제 NO<sub>x</sub> 농도와 다른 값이 나올 수도 있다. 또한, 이와 같은 형태의 센서는 보조 전극을 질산을 사용하기 때문에 내습성이나 내열성에 문제가 발생한다. 장기간 사용에는 안정성이 문제되므로 이와 같은 센서를 실제로 사용하기는 거의 불가능하다.

또한, NO<sub>2</sub>의 농도에 따른 전도율의 변화를 측정하기 위한 각종 산화물의 반도체 특성을 이용한 센서도 보고된 바 있다. 그러나, 이 센서에서도 NO에 대한 감도와 NO<sub>2</sub>에 대한 감도가 서로 다르기 때문에 NO와 NO<sub>2</sub>가 공존하고 있는 측정 환경에서는 NO<sub>x</sub>의 농도를 감지할 수 없다.

최근의 한 방법에 의하면, NO<sub>x</sub> 가스를 전기화학적으로 전기분해하고 전해 산소 이온 전류의 값에 따라 NO<sub>x</sub> 농도를 검출한다(참조: SAE Technical Paper 960334 또는 일본 특허 공고 번호 8-271476). 이 센서의 검출 원리는 이후 다른 가스를 감지하는 데에 널리 사용되는 전해 전류형 센서의 검출 원리에 기초한 것이다.

특히, 이 센서에는 두 개의 챔버를 내장한 이온 도체를 구비하고 있다. 제 1 챔버 산소를 산소 펌프로 배출하여 측정 환경에서 산소 농도가 실질적으로 제로값을 갖도록 하고 NO<sub>2</sub>를 NO로 환원시킨다. 제 2 챔버에 장착된 전극에 전압을 인가하여 측정 환경에서 NO<sub>2</sub>를 NO로 환원시킬 때 생성된 산소를 이온화시킨다. 그런

다음, 만들어진 전해 전류를 검출하여  $\text{NO}_x$ 의 농도를 감지한다. 이 센서로 감지된  $\text{NO}_x$  농도는 산소 펌프의 성능에 따라 크게 달라진다. 또한, 감지된 가스 농도도 낮은 경우에는 측정 환경에 존재하는 전류 산소의 농도가 측정을 방해한다. 그리고, 신호 전류가 너무 작기 때문에 자동차 내부와 같이 잡음이 있는 환경에서 S/N 비가 떨어진다. 이로써,  $\text{NO}_x$  농도를 정확히 검출하기 어려워진다.

이외에도, 기전력형  $\text{NO}_x$  센서를 개발하여 특허 출원한 경우가 있다. 일본 특허 공고 번호 6-194604와, 6-216698, 6-216699를 참조한다. 이들 센서는  $\text{NO}$  가스나  $\text{NO}_2$  가스에 대한 감도가 우수하지만  $\text{NO}$  가스와  $\text{NO}_2$  가스가 서로를 간섭하거나 환원 가스에 의해 간섭받는 경우가 있다.

또한, 환원 가스에 의한 간섭을 받지 않는 센서가 일본 특허 공고 번호 8-85419에 개재되어 있다. 이 센서는 산소 펌프와, 고체 전해질 상에 형성된  $\text{NO}_x$  감지 전극을 포함한다. 환원 가스가 산화되면, 동시에  $\text{NO}_x$  가스가  $\text{NO}_2$ 로 산화되어 간섭을 억제하게 된다. 그러나, 이와 같은 장치가  $\text{NO}$ 와  $\text{NO}_2$  사이의 상호 간섭 문제를 반드시 해결하는 것은 아니다.

귀금속 전극은 자동차 배기 가스와 같은 고온 환경에서도 내열성이 높기 때문에 우수한 감지 전극으로 여겨진다. 이에 관하여, 자동차량 내부에 장착된  $\lambda$  센서나 공기-연료비 센서로서 백금 센서가 사용되고 있으며, 이는 실제 사용에 있어서 신뢰도가 높은 것으로 증명되었다. 귀금속 전류에 기대되는 다른 이점은 화학적 안정성과, 재조의 용이성 그리고 낮은 임피던스이다. 산화 지르코늄으로 이루어진 고체 전해질 기반 상에 귀금속 감지 전극을 이용한  $\text{NO}_x$  가스 센서의 구체예가 일본 특허 공고 번호 8-271476에 공개되어 있다. 지금부터, 이와 같은 종류의 센서를 설명하고자 한다.

첫번째 센서는 미국 특허 제4,199,425호에 개재되어 있다. 이 특허에서  $\text{NO}_x$ 에 대한 감도를 위하여 센서에는 농도 셀 방식의 자동차 산소 센서( $\lambda$  센서)에 로동으로 포화시킨 알루미나 오버코트를 형성시킨다. 그러나, 이 구조에서 로동으로 포화된 오버코트막이  $\text{NO}_x$  분해 촉매막으로 작용하고,  $\text{NO}_x$ 의 분해로 인하여 생성되는 산소 자체를 백금 감지 전극으로 감지한다.

두번째 센서는 일본 특허 공고 번호 59-91358에 공개된 것이다. 이 센서는 산화 지르코늄의 고체 전해질 기반, 기판 위에 형성되고 백금, 로동, 팔라듐 또는 금과 같은 귀금속으로 이루어진 전극과, 그리고 기판 위에 형성되고  $\text{CO}_2$ 와 같은  $\text{N}_2\text{O}$  분해 촉매를 전극 위에 올려 놓거나 지지하여 만드는 감지 전극을 포함한다. 이들 전극에 형성된 전위차를 측정한다. 자동차 배기 가스에 포함된  $\text{NO}_x$ 를 측정할 경우, 관심이 되는 가스는  $\text{NO}$ 와  $\text{NO}_2$ 이며  $\text{N}_2\text{O}$  가스의 측정은 이루어지지 않는다. 또한, 저농도 가스에 대한 전위차는 너무 낮고 실제 배기 가스의 (수천 ppm 이하의) 중간 농도 영역에서 전위차는 거의 없다.

그러므로, 종래 기술에 따라 농도 셀 방식  $\text{NO}_x$  센서에 귀금속으로 된 감지 전극을 사용한다고 해도 전극의 기능은 고작  $\text{NO}_x$  분해 촉매 기능에 그칠 뿐이고 전극은 촉매막과 전해 반응을 일으키는 전기적 전하를 모으는 콜렉터로서 역할만 한다. 또한, 일본 특허 공고 번호 8-271476에 나와 있듯이, 귀금속으로 된 감지 전극을 이용한 종래의  $\text{NO}_x$  센서는 작은 전위만 알릴 뿐이고 감지된 가스 환경에 존재하는 산소 농도의 영향을 크게 받는다.

$\text{NO}_x$ 와  $\text{O}_2$ 에 의존하는 감지 전극의 전극 전위 즉, 반대 전극에 대한 전동력을 출력하는 혼합 전위 방식  $\text{NO}_x$  센서의 산화질소 감도는  $\text{NO}$ 와  $\text{NO}_2$  사이의 가스 펌핑 반응의 변환 효율과 전극 반응의 변환 효율의 영향을 받으므로, 결과적으로 감지 전극의 출력 신호가 불만족스럽게 된다. 따라서, 고감도 센서를 사용해야 한다. 기전력을 검출할 때, 기준 전극 전위는 전극 반응에 참가하는 가스의 종류에 따라 크게 달라진다. 게다가, 전극 반응에 참가하는 가스의 농도는 감지 전극의 기전력에 주된 영향을 미친다. 잘 알려진 바와 같이, 온도가 상승함에 따라  $\text{NO}$ 와  $\text{NO}_2$  사이의 평형이  $\text{NO}$ 의 방향으로 옮겨가고, 전극 반응에 의한 변화로 생성된  $\text{NO}_2$ 가  $\text{NO}$ 로 분해된다. 그 결과로  $\text{NO}_2$ 가 감지될 때 기전력이 감소한다. 그러나, 감지되는 가스 내의 산화 질소가  $\text{NO}_2$  보다 높은 차원의 질소의 과산화물로 산화되면, 과산화된 산화 질소의 표준 평형 전위가 높아지고 감도가  $\text{NO}_2$  가스로 얻어진 기전력을 초과하게 된다. 또한, 감지 전극을 감싸고 있는 환경에서 산소 농도가 높아지면, 과산화된 산화 질소가 생성되고,  $\text{NO}_2$ 가  $\text{NO}$ 로 분해되는 반응이 억제되는 것으로 여겨진다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은, 검사 또는 측정될 가스 내의 산화 질소를  $\text{NO}_2$ 로 산화시키고  $\text{NO}_2$  보다 고차원의 질소 산화물을 가능한 최대로 산화시키는 전극 반응을 이용함으로써 감지 전극의 기전력을 높이는 것이다.

본 발명의 다른 목적은, 과도한 산소를 측정 챔버 내부로 펌핑하여 얻은 질소의 과산화물을 신속하게 감지함으로써 최대 기전력과 최대 감도를 얻을 수 있는 전체 산화 질소 센서를 제공하는 것이다.

산화 질소의 가스 중에서  $\text{NO}$  가스와  $\text{NO}_2$  가스는 매우 다른 가스 반응 특성을 나타내기 때문에 이들 가스가 공존하는 환경에서 서로를 간섭하게 된다. 또한, 산화 질소 가스는 탄화수소 가스나  $\text{CO}$  가스와 같은 환원성 가스로부터 간섭을 받기 쉽다. 그러므로, 이들 문제를 동시에 해결할 수 있는 산화 질소 센서 장치, 즉  $\text{NO}_x$  출력 감도가 크고  $\text{NO}_x$  농도에 대한 의존도가 높으며, 자동차 차량에서와 같이 잡음이 심한 환경에서도  $\text{NO}_x$  농도를 정확히 감지할 수 있는 센서가 필요하다. 따라서, 본 발명의 또다른 목적은 이와 같은 조건을 만족시키는 센서를 제공하는 것이다.

상기에서 언급한 바와 같이 산화 전극을 이용한 전위차 방식  $\text{NO}_x$  센서는 감도가 높지만, 감지 전극 저항이 높기 때문에 감지 전극 내에 콜렉터를 형성시켜야 한다. 이로써 전극 표면적이 줄어들게 된다.

한편,  $\text{NO}_x$  전위차를 측정하는 전기 전도율이 우수한 귀금속 전극은 개발되지 않았다. 현재 사용되는 이와

같은 종류의 전극은  $N_2O$  가스(아산화질소(laughing gas))에 대한 감도가 조금 있을 뿐이다. 때문에, 산소 농도를 정확히 조절해야 할 필요가 있다. 이와 같은 문제에 관하여, 본 발명의 다른 목적은 센서 임피던스가 낮고 전극 전도율이 높은 귀금속 전극을 구비하고,  $NO_x$  감도 특성이 뛰어난 전위차  $NO_x$  센서를 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 자동차 차량 배기 가스에 사용하더라도 산소의 부분 압력에 영향을 받지 않고  $NO_x$  농도를 측정할 수 있는 센서를 제공하는 것이다.

그밖의 본 발명의 이점은 첨부된 도면을 이용하여 다음의 상세한 설명을 참조하면 보다 분명히 이해될 것이며, 도면에서 동일한 부호에는 동일한 부재 번호를 지칭하기로 한다.

#### 발명의 구성 및 작용

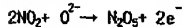
이하, 본 발명에 따른  $NO_x$  센서의 가장 간단한 실시예를 설명하면 다음과 같다.

도 1은 본 발명에 따른 센서의 기본 구성 요소를 도시한 것이다. 귀금속 전극, 다른 금속으로 변형시킨 귀금속 전극, 귀금속 합금 전극, 금속 화합물 전극, 또는 산화 금속으로 변형시킨 귀금속 전극을 산화 지르코늄으로 이루어진 평평하고 이온 전도성을 갖는 고체 전해 기판(1) 위에 산화 질소 변환 전극(2)으로서 형성하고, 반대측에 상기 전극(2)을 구비한 기판(1) 위에 백금 반대 전극(3)을 형성한다. 반대 전극을 반대측에 형성하거나, 변환 전극의 반대 전극을 함께 사용한다.

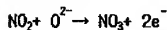
또한, 귀금속 전극, 2차 금속으로 변형시킨 귀금속 전극, 귀금속 합금 전극, 금속 화합물 전극, 또는 산화 금속으로 변형시킨 귀금속 전극을 산화 지르코늄으로 이루어진 평평하고 이온 전도성을 갖는 다른 고체 전해 기판(5) 위에 산화 질소 변환 전극(6)으로서 형성하고, 상기 전극(6)을 구비한 반대측의 기판(5) 위에 산화 질소에 반응하지 않고 산소에만 반응하는 귀금속 기준 전극(7)을 형성한다.

또한,  $NO_x$  감지 전극(6)을 구비한 동일측의 기판(5) 위에 산화 질소에는 반응하지 않는 귀금속 산소 감지 전극(8)을 형성한다. 두 개의 기판(1, 5) 사이에는 이온 전도성 고체 전해 기판(1, 5)과 같은 고체 전해질이나 절연성의 세라믹 물질로 이루어진 스페이서(9)를 개재한 다음에, 두 개의 기판을 붙여서 소결하여 밀착형으로 결합시킨다. 확산 저항을 주기 위해서는, 측정 챔버(15)에서 산화 질소나 산소의 농도를 조절하기 위해 스페이서(9) 형성한 가스 유입구(10)의 직경을 줄여야 한다. 산화 질소 변환 전극(2)에 전압을 인가하면 산화 질소가 과산화 상태로 산화되지만, 산화 반응은 전극 재료에 의존하고 특정 전위차 범위 이내에서만 발생한다. 그러므로 변환 전극(2)에 최적 전압을 인가해야 한다. 산화 질소 변환 전극(2)의 인가 전위를 산화 질소의 산화 전위로 고정시키고, 산소 펌프를 이용하여 산소의 농도를 소규정 값으로 조절하여 산화 질소를 산화시킨다. 이 때 전극 반응은 다음 반응식으로 나타낼 수 있다:

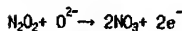
#### 화학식 1



#### 화학식 2



#### 화학식 3



이와 같은 반응으로 얻은 생성물의 전극 평형 전위는  $NO$ 와  $NO_2$ 의 평형에 비하여 높아진다. 이 전위를 감지하면 센서의 감도를 높일 수 있다.

변환 전위가 0.1 V 이하이면  $NO_x$ 는 변화하지 않는다. 1.5 V를 초과하면, 전자가 고체 전해질을 통해 흐르게 되므로 측정이 정확해진다. 변환 전위의 바람직한 범위는 0.4 내지 1.0 V이다.

본 발명에 따르면, 종래의 혼합 전위 산화 질소 센서나 기전력 질소 센서에서 나타나는 바와 같이  $NO$ 와  $NO_2$ 에 의한 전압이 서로 다른 방향으로 변화하는 것과는 무관하게, 전기 화학적 산화에 의해  $NO_x$ 를 가능한 높은 산화 상태로 산화시킴으로써 전체  $NO_x$ 를 감지할 수 있다. 또한, 높은 산화 상태에 있는 산화 질소가 감지될 때 전극 반응의 표준 평형 전위가 상승한다. 이 때의 전극 전위를 측정 가스 내의  $NO_x$ 를  $NO_2$ 로 산화시킬 때의 혼합 전위나 기전력과 비교하면 보다 높은 혼합 전위값 또는 기전력 값을 얻을 수 있다. 측정 챔버 내에서 산소의 농도를 올리면 센서 반응 시간을 단축시킬 수 있음이 증명된 바 있다.

(실시예 1)

전극을 이용하여  $NO_x$ 를 산화시키는 반응의 일례가 도 2와 도 3에 나타나 있다. 도 2에 도시한 바와 같이, 샘플 전극(12)과 기준 전극(13) 그리고 반대 전극(14)으로 사용되는 세 개의 백금 전극을 평평하고 이온 전도성이 있는 고체 전해 기판(11) 위에 형성한다. 이 결과 부품을 600°C로 가열하고, 200 ppm의  $NO_2$ 나 400 ppm의  $NO_2$ 를 4%의 질소를 포함하는 산소에 첨가하여 얻은 가스 안에서 전위 조절 장치를 사용하여 분극 곡선을 작성한다. 그 결과 도 3에 나와 있다. 전위 범위 0.05 내지 0.3 V에서  $NO_2$  산화 전류를 관찰한 결과, 전류가  $NO_2$  농도에 의존적임을 알 수 있다. 같은 농도의  $NO$ 를 상기와 같은 방식으로 첨가하면 산화 전류가 관찰되지 않는다. 따라서, 도 3에 나타난 산화 전류가  $NO_2$ 의 산화에 의존적인  $N_2O_5$ 나  $NO_3$ 에 의해

발생한 전류임을 알 수 있다. 이 때의 전극 반응은 상기에 나타난 화학식 (1), (2), (3)과 같다.

산화물  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 로 변형시킨 백금 전극을 이용하여 측정한 것에 유의해야 한다. 그 결과,  $\text{NO}_2$ 의 산화 전위 범위가 높은 전위쪽, 즉 0.3 내지 0.6 V로 이동하고,  $\text{NO}_2$ 에 따른 유사한 산화 전위가 측정된다.

상기와 같은 결과로부터, 전극 반응에 의해  $\text{NO}_2$ 가 보다 높은 산화 상태를 갖는 산화 질소로 산화되었음을 확인할 수 있다.

(실시에 2)

산화물  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 로 변형시킨 백금 전극과 백금 반대 전극으로 구성된 산화 질소 산화시키기 위한 변환부를 제조한다. 변형 백금 전극을 평평하고 이온 전도성이 있는 산화 지르코늄으로 된 고체 전해 기판 위에 형성하고, 그 반대편에 동일한 기판 상에 반대 전극을 형성한다.  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  감지 전극을 평평하고 이온 전도성이 있는 산화 지르코늄으로 된 다른 고체 전해 기판 위에 형성하고, 그 반대편에 동일한 기판 상에 기준 전극을 형성하고, 도 1에 나타난 것과 유사한 방식으로 측정 챔버를 형성한다. 이 챔버 부품을 600°C로 가열하고, 산화 질소 변환부의 변형 전극의 전압을 질소 평형을 갖는 4% 산소 환경에서 소규정 값으로 고정시키고, 유입  $\text{NO}_2$ 의 농도를 변화시키고, 기준 전극에서  $\text{NO}_x$  감지 전극의 전위 변화를 측정한다. 그런 다음에,  $\text{NO}_x$  변환부의 전압을 변화시키면서  $\text{NO}_x$  감지 전극의 전위 변화를 측정한다. 결과는 도 4에 나타난 바와 같다.  $\text{NO}_x$  변환부에 인가한 전압을 0.8 V로 고정시켰을 때 센서의 감도와 감도 기울기를 인가 전압을 0.4 V나 1.0 V로 고정시켰을 때와 비교하면, 변형 전극의 전위값 때문에 전지가 후자보다 크다는 것을 알 수 있다. 특히, 변형 전극과 그 반대 전극 모두의 분극 전위를 고려하면, 0.8 V의 주변 부분이 두 전극에 배분되고 변형 전극의 전위가 산화 질소의 산화 전위 범위 내에 있음을 알 수 있다. 그러므로, 유입  $\text{NO}_2$ 는 더 산화되어 센서의 감도가 향상된다.

도 5와 도 6은 본 발명에 의하여 단일 챔버로 구성된 산화 질소 센서를 나타낸 도면이다. 일례로서 이 장치를 창조하여 본 발명을 설명하면 다음과 같다.

판상 고체 전해질(101, 102)은 주로 안정화시킨 산화 지르코늄으로 되어 있고 부분적으로 산화 지르코늄으로 되어 있는 각종 전해질로 구성된다. 안정화제와 그 첨가량에는 무관하게 산소 이온 전도율을 나타내는 한 그 어떤 전해 물질도 사용할 수 있다.

산소 펌프(103)는 판상 고체 전해질(101)과, 전해질(101)의 양쪽에 위치하는 한 쌍의 전극(103a, 103b)을 포함한다. 산소 펌프(103)는 전극(103a, 103b)에 소규정 전압을 인가할 때 산소 평평셀로 작용한다. 전극(103a, 103b)이 전기 화학적 펌프 작용을 수행하는 물질로 이루어지는 한, 재료에는 특별한 제한이 없으며 공지된 물질을 사용할 수 있다. 이들 전극은 스크린 인쇄 기법과 같은 기존의 막형성 방법을 이용하여 전극 재료의 페이스트를 형성하고 소규정 온도로 소결하여 얻는다. 전극은 스퍼터링을 이용하여 형성되고 펌프 작용에 작용하는 활동점이 많은 초극 미세분말로 이루어진 전극인 것이 바람직하다.

$\text{NO}_x$  감지셀은 고체 전해질(102)과, 감지 전극(104)과, 반대 전극(105)으로 구성된다. 적어도 감지 전극(104)은 산소 펌프(103)의 전극(103a)이 내부에 형성된 챔버(118) 안에 형성시킨다. 반대 전극(105)은 감지 전극(104)과 마찬가지로 챔버(118) 안에 놓이거나 그렇지 않을 수 있다. 그러나, 반대 전극(105)이  $\text{NO}_x$  가스에 대하여 약간의 활동성을 나타내면, 감지 전극(104)에 의해 감지된  $\text{NO}_x$  농도에 따른 신호에 영향을 미칠 수 있다. 이 경우, 반대 전극(105)을 기준 환경인 대기와 연동되는 덕트(119) 내부에 장치하는 것이 바람직하다. 또한, 감지 전극(104) 및/또는 반대 전극(105)은 산소 평평셀을 구성하는 고체 전해질(101) 상에 형성할 수 있다.

감지 전극(104)이  $\text{NO}_x$  가스에 대하여 활동성을 나타내는 전극 재료인 조건하에 사용되는 전극 재료에는 제한이 없으며 공지된 물질을 사용하여도 무방하다. 이 전극은 스크린 인쇄 기법과 같은 기존의 막형성 방법을 이용하여 전극 재료의 페이스트를 형성하고 소규정 온도로 소결하여 얻는다. 전극은 스퍼터링을 이용하여 형성되고  $\text{NO}_x$  가스에 대한 감도에 작용하는 활동점이 많은 초극 미세분말로 이루어진 전극인 것이 바람직하다.  $\text{NO}_x$  가스 감지셀이나 챔버 내에서 산소 농도가 0.01 내지 0.1%이면  $\text{NO}_x$  가스 농도를 정확하게 감지할 수 있다. 산소 농도가 0.1% 이하이면 반응 속도가 낮아진다. 산소 농도가 5% 이상인 경우에는 반응 속도가 낮아지고  $\text{NO}_x$ 에 대한 감도가 저하된다. 반응 속도가 빨라야 하는 영역에 설치된 센서에는 산소 농도 범위가 0.1 내지 5%인 것이 바람직하다.

자동차에서, 배기 가스의 환경에 존재하는 산소의 농도는 공기-연료비와 같은 연소 상태에 따라 크게 변한다. 그리고,  $\text{NO}$  가스와, 탄화수소 가스 및  $\text{CO}$  가스를 충분히 산화시키는 데에 필요한 산소량 이상의 산소가 평평되어 유입되면, 보조 산소 펌프(108)를 작동시켜  $\text{NO}_x$  가스 감지셀에서 뿐만 아니라 챔버(118) 전체에서 산소의 농도를 0.01 내지 10%로 조절하는 것이 바람직하다.

보조 산소 펌프(108)는 고체 전해질(101)이나,  $\text{NO}_x$  감지 전극(104)이 위에 형성되어 있는 고체 전해질(102)로 구성된다. 보조 산소 펌프(108)는 판상으로 형성된 고체 전해질(101, 102) 중에서 적어도 하나와, 이 고체 전해질에 고정되고 챔버(118) 내부에 장치한 전극(108a)과, 챔버(118)의 바깥에 설치한 전극(108b)을 포함한다. 두 전극(108a, 108b)에 소정의 전압을 인가하면 이들 구성 요소가 보조 산소 펌프로서 작동한다. 즉, 챔버(118) 내의 산소 농도가 소규정 범위보다 낮으면, 산소 평평 동작을 수행하여 산소를 대기와 연동하도록 설치한 외부 전극(108b)으로부터 평평하여 유입시킨다.

반대로, 챔버(118) 내의 산소 농도가 소규정 범위보다 높으면, 산소 평평 동작을 수행하여 산소를 챔버(118) 내부의 전극(108a)으로부터 배출시킨다. 전극(108a, 108b)이 전극(103a, 103b)과 같은 방식으로 전기 화학적 평평을 수행하는 물질로 이루어지는 한, 전극 재료에는 특별한 제한이 없다. 이들 전극은 스크린 인쇄 기법과 같은 기존의 막형성 방법을 이용하여 전극 재료의 페이스트를 형성하고 소규정 온도로 소결하여 얻는다. 전극은 스퍼터링을 이용하여 형성되고 평평에 작용하는 활동점이 많은 초극 미세분말로 이루어

진 전극인 것이 바람직하다.

$\text{NO}_x$  가스 감지셀이나 챔버(118) 내부의 산소 농도를 조절하기 위한 목적으로 산소 센서를 구성하면 보다 정확하게  $\text{NO}_x$  가스를 감지할 수 있다. 산소 농도를 감지하기 위한 전극(107)은  $\text{NO}_x$  가스 감지셀 근처의 영역에서 챔버(118) 내부에 위치한 고체 전해질(101, 102) 중의 하나 위에 형성하거나 반대 전극(105)과 공동으로 이용될 수 있다. 이 때, 산소 농도는 이들 두 전극 사이의 전위차에 따라 측정된다. 반대 전극은 기준 환경인 대기와 연통하고 있는 덕트(119) 내에 설치하는 것이 바람직하다.

산소 펌프(103) 및/또는 보조 산소 펌프(108)의 구동 전압을 산소 감지셀로 측정된 산소 농도에 따라 조절함으로써, 챔버(118) 내부의 산소 농도를 제어할 수 있고  $\text{NO}_x$  가스의 농도를 매우 정확하게 감지할 수 있다. 산소 농도를 감지하기 위한 전극(107)은 스크린 인쇄 기법과 같이 공지된 막형성 방법을 이용하여 전극 재료의 패시스트를 형성한 다음에 패시스트를 소규정 온도로 소결하여 얻는다.

본 발명에 따른 이와 같은 장치에서, 산화 질소 가스를  $\text{NO}_2$  가스나  $\text{NO}$  가스보다 높은 산화 상태를 갖는 과산화물의 가스, 또는 이들 가스의 혼합물로 산화시키는 등작과 고체 전해질을 통하여  $\text{NO}_x$  감지셀에서 발생하는 전위차를 측정하는 동작을 신뢰성 있게 수행해야 한다. 이를 위해서는, 작동 온도가 매우 중요한 요소이므로, 장치를 가열시켜 산소 펌핑셀과  $\text{NO}_x$  가스 감지셀을 제어함으로써 온도 범위가 400 내지 750°C 이내가 되도록 해야 한다. 다시 말하면, 400°C 이하의 온도에서 고체 전해질의 이온 전도율이 감소하고 안정한 출력값을 얻기 힘들게 된다. 한편, 750°C 이상의 온도에서 산화 NO 가스는 작용하지 않으며 이 응용에 의 목적적인 측정이 수행되지 않는다. 따라서, 적어도  $\text{NO}_x$  가스 감지셀을 상기에 언급한 온도 범위 이내, 보다 바람직하게는, 500 내지 700°C의 온도 범위로 유지시켜야 한다.

가열 장치의 일례로서, 매우 인정한 백금 가열 소자를 내장한 판상 가열 장치(106)를 사용한다. 판상 가열 장치(106)는 산소 펌핑셀이나  $\text{NO}_x$  감지셀이 형성된 고체 전해질(102)에 부착하거나 대기와 연통하고 있는 덕트(119)를 구비한 분리막(114, 115)에 부착한다. 가열 장치(106)는 산소 펌핑셀과  $\text{NO}_x$  감지셀의 온도를 개별적으로 제어하기 위하여 양측 모두에 설치할 수도 있다. 온도 제어 방법은 가열 장치 자체의 전기적 저항에 따른 피드백 제어와 개별적으로 설치된 열전쌍과 같은 온도 센서에 의한 피드백 제어를 포함한다.

측정 환경 내의 가스를 가스 유입구(110)로부터 챔버(118) 내부로 유입시킨다. 챔버(118) 내부의 산소 농도, 보다 정확히 말하면,  $\text{NO}_x$  감지셀에서 산소 농도가 0.1 내지 10%이면, 산화 질소 가스 내의 NO 가스가 적어도  $\text{NO}_2$  가스로 산화될 수 있도록 산소 펌프(103)에 전압을 인가해야 한다. 산소 펌프(103)를 구성하는 전극(103a, 103b)의 장기 안정성과 두 전극 모두가 형성된 고체 전해질의 장기 안정성을 고려하면, 인가 전압을 1.5 V 이내로 유지하는 것이 바람직하다. 가스 유입구(110)는 산화 질소 가스를 변화시키고  $\text{NO}_x$  가스 감지셀의 산소 농도를 0.1 내지 10%로 조절할 수 있도록 가스 확산 저항을 가져야 한다. 챔버(118) 내부의 산소 농도를 0.1 내지 10%로 제한하기 위하여 보조 산소 펌프(108)를 구성하는 경우, 가스 유입구(110)는 보조 산소 펌프(108)에 인가하는 전압에 대하여 인가 전압이 1.5 V 이하인 상태에서 산소 농도를 조절할 수 있도록 가스 확산 저항을 가진다.

산화 질소 가스를 산화하기 위한 촉매(111)를 챔버(118) 내부에 형성시킨다. 이는, 산소 펌프(103) 내에서 산화된  $\text{NO}_x$  가스가 NO 가스로 다시 환원되는 것을 방지하기 위한 것이다.

산소 펌프(103)를 형성하는 전극(103a)과  $\text{NO}_x$  가스 감지셀을 형성하는 감지 전극(104)이 서로 맞은 편에 위치하는 경우, 전극(103a)과 감지 전극(104) 사이에 다공체(porous body: 112)를 설치하여 이들 전극 사이의 간격을 줄임으로써 산소 펌프(103)에 의해 변화된  $\text{NO}_x$  가스를  $\text{NO}_x$  가스 감지에 즉시 감지할 수 있도록 한다. 다공체(112)를 산화 촉매(11)와 공동으로 사용하면 보다 큰 효과를 얻을 수 있다. 다공체(112)가 전기적 절연성이 높은 물질이면,  $\text{NO}_x$  가스 감지셀의 출력 신호를 산소 펌프(103)를 구동하는 전압의 영향을 받지 않고 출력시킬 수 있다. 산소 펌프를 구성하는 회로와  $\text{NO}_x$  가스 감지셀을 구성하는 회로를 완전히 분리시킨, 다공체(112)가 전기적으로 도전성을 띠더라도 사용이 가능하다.

도 7과 도 8은 본 발명에 의하여 두 개의 챔버로 구성된 산화 질소 센서를 나타낸 도면이다. 다른 일례로서 이 장치를 참조하여 본 발명을 설명하면 다음과 같다. 단, 구성 물질과 형성 방법을 포함한 기본 장치는 도 5와 도 6을 참조하여 설명한 바와 유사하다.

산소 펌프(103)를 구성하는 고체 전해질(101)은 판상으로 형성되고 그 양측에 전극(103a, 103b)을 구비하고 있다. 산소 펌프(103)는 전극(103a, 103b)에 소규정 전압이 인가될 때 산소 펌핑셀로 작용한다. 산소 펌프(103)를 구성하는 전극(103a, 103b)은 분리막(116)에 의해 규정된 챔버(118) 내부에 형성되어 있다. 검출되는 환경 내의 산화 질소 가스 중에서, 특히 NO 가스는 산화되어  $\text{NO}_2$  가스나  $\text{NO}$  가스보다 높은 산화 상태를 갖는 과산화물의 가스, 또는 이들 가스의 혼합물로 산화된다. 그리고,  $\text{NO}_x$  가스에 공존하는 산화탄화수소 가스와 CO 가스와 같은 환원 가스를 산화시키는 데에 필요한 산소량을 초과하는 산소를 챔버(118) 내부에 펌핑으로 유입시켜야 한다.

$\text{NO}_x$  가스 감지셀은 고체 전해질(102)과, 감지 전극(104)과, 반대 전극(105)으로 구성된다. 적어도 감지 전극(104)은 분리막(116)에 의해 규정된 제 2 챔버(123) 내에 형성시킨다. 반대 전극(105)은 감지 전극(104)과 마찬가지로 제 2 챔버(123) 안에 놓이거나 그렇지 않을 수 있다. 그러나, 반대 전극(105)을 기준 환경인 대기와 연통하는 덕트(119) 내부에 장치하는 것이 바람직하다. 또한, 감지 전극(104) 및/또는 반대 전극(105)은 산소 펌핑셀을 구성하는 고체 전해질(101) 상에 형성될 수 있다.

$\text{NO}_x$  가스 감지셀이나 챔버 내의 산소 농도가 0.1 내지 0.1%이면  $\text{NO}_x$  가스 농도를 정확하게 감지할 수 있다. 그러나, 앞서 언급한 바와 같이 산소 농도 범위가 0.1 내지 5%인 것이 바람직하다.

따라서, 제 2 챔버(123) 내의 산소 농도를 제어하기 위한 보조 산소 펌프(108)를 작동시키는 것이 바람직

하다. 보조 산소 펌프(108)는 고체 전해질(101)이나,  $\text{NO}_x$  감지 전극(104)이 위에 형성되어 있는 고체 전해질(102)로 구성한다. 보조 산소 펌프(108)는 판상으로 형성된 고체 전해질(101, 102) 중에서 적어도 하나와, 이 고체 전해질에 고정되고 제 2 챔버(123) 내부에 장치한 전극(108a)과, 챔버(123)의 바깥에 설치한 전극(108b)을 포함한다. 두 전극(108a, 108b)에 소정을 전압을 인가하면 이들 구성 요소가 보조 산소 펌프로 작동한다. 즉, 챔버(123) 내의 산소 농도가 소규정 범위보다 낮으면, 산소 펌핑 동작을 수행하여 대기와 연통하도록 설치한 외부 전극(108b)으로부터 산소를 펌핑하여 유입시킨다.

반대로, 챔버(123) 내의 산소 농도가 소규정 범위보다 높으면, 산소 펌핑 동작을 수행하여 챔버(123) 내부의 전극(108a)로부터 산소를 배출시킨다. 제 2 챔버(123) 내의 산소 농도는 산소 감지셀을 이용하여 측정한다. 산소 농도를 감지하기 위한 전극(107)은  $\text{NO}_x$  가스 감지셀 근처의 영역에서 챔버(123) 내부에 위치한 고체 전해질(101, 102) 중의 하나 위에 형성하거나 반대 전극(105)과 공용으로 이용할 수 있다. 이 때, 산소 농도는 이들 두 전극 사이의 전위차에 따라 측정된다. 반대 전극은 기준 환경인 대기와 연통하고 있는 덕트(119) 내에 설치하는 것이 바람직하다.

보조 산소 펌프(108)의 구동 전압을 산소 감지셀로 측정된 산소 농도에 따라 조절함으로써, 제 2 챔버(123) 내부의 산소 농도를 제어할 수 있고  $\text{NO}_x$  가스의 농도를 매우 정확하게 감지할 수 있다.

산화 질소 가스는 제 1 챔버(118)에 형성된 산소 펌프(103)에 의해 적어도  $\text{NO}_2$ 로 산화되고, 측정 환경의 가스 중에 공존하고 있는 환원 가스로 산화되어  $\text{NO}_x$  가스를 방출하는 것을 막을 수 있다. 또한, 제 1 챔버(118)와 제 2 챔버(123)에 산화 촉매를 형성하거나 이들 챔버를 이 촉매로 채우면 산화된  $\text{NO}_x$  가스가 다시 환원되는 일 없이  $\text{NO}_x$  가스 감지셀에 도달하게 되므로  $\text{NO}_x$  농도를 매우 정확하게 감지할 수 있다. 본 발명에 따른 이와 같은 장치에서 가열 장치는 도 5를 참조하여 설명한 바와 같다.

측정 환경 내의 가스를 가스 유입구(110)로부터 제 1 챔버(118)로 유입시키고, 제 1 챔버(118)로부터 제 2 챔버(123)로 통하는 유로(121)를 통하여 제 2 챔버(123) 내부로 유입시킨다. 산소 펌프(103)에 인가한 전압을 조절하여 산화 질소 가스가 적어도  $\text{NO}_2$ 로 산화되도록 한다. 산소 펌프(103)를 구성하는 전극(103a, 103b)의 장기 안정성과 두 전극 모두가 형성된 고체 전해질의 장기 안정성을 고려하면, 인가 전압을 1.5 V 이내로 유지하는 것이 바람직하다. 따라서, 가스 유입구(110)와 유로(121) 중에서 적어도 하나가 가스 확산 저항을 가지도록 하는 것이 바람직하다. 제 2 챔버(123) 내의 산소 농도를 0.01 내지 10%로 제한하기 위하여 보조 산소 펌프(108)를 구성하는 경우, 제 1 챔버(118)로부터 제 2 챔버(123)로 통하는 유로(121)는 보조 산소 펌프(108)에 인가하는 전압에 대하여 인가 전압이 1.5 V 이하인 상태에서 산소 농도를 조절할 수 있도록 가스 확산 저항을 가진다.

도 5 내지 8을 참조하여 설명한 상기 장치에서, 챔버 내에 설치한 산소 감지셀의 신호를 이용하여  $\text{NO}_x$  가스 감지셀의 출력 신호를 보정하고  $\text{NO}_x$  가스의 기전력 값으로서 이 출력 신호를 검출하면 공존하고 있는 산소 농도의 영향을 줄일 수 있다. 그 결과, 산화 질소 가스를 보다 정확히 감지할 수 있다. 또한, 산소와  $\text{NO}_x$ 가 동시에 전기화학적 반응을 함으로써  $\text{NO}_x$  감지 전극(104)에 의해 혼합 전위가 생성되는 경우, 같은 챔버 내에 감지 전극(104)과 반대 전극(105)을 형성시키면 공존 산소 농도의 영향을 줄일 수 있고 산화 질소 가스 검출의 정확도를 개선할 수 있다. 또한, 반대 전극에 대기 덕트를 별도로 형성시킬 필요도 없다.

산소를 전기화학적으로 펌핑하여 유입하거나 배출하기 위한 산소 펌프를 이용하는 산화 질소 센서를 구성함으로써  $\text{NO}_x$  가스 감지셀 내의 산소 농도를 0.01 내지 10% 범위 이내로 제어하여  $\text{NO}$  가스를 산화시키고, 공존하고 있는 환원 가스에 대한 간섭뿐만 아니라 산화 질소 가스에 대한 간섭도 막을 수 있어서 감도와 안정성을 높일 수 있다.

이제부터, 이와 같은 본 발명의 일 측면을 특정 실시예를 참고하여 보다 상세히 설명하고자 하나, 본 발명이 이들 실시예에 한정된 것은 아니다.

#### (실시예 3)

도 5에 도시한 구성 성분 중에서 산소 펌프(103)와, 보조 산소 펌프(108)와,  $\text{NO}_x$  감지셀(104)과, 산소 감지셀(107)로 구성되는 산화 질소 센서를 아래에 설명하고 있는 물질과 방법을 이용하여 제조한다. 산소 펌프(103)를 제조하기 위하여, 두께  $0.2 \times 6 \times 180 \mu\text{m}$ 의 체적을 갖는 6 몰%의 이리듐-안정화 산화 지르코늄 기판으로 구성된 녹색의 기판을 사용한다. 스크린 인쇄 기법을 이용하여 백금판을 상기 녹색판에 붙여서 챔버와 대기 덕트 내에 전극을 형성한다.

$\text{NO}_x$  가스 감지셀(104)을 형성하는 데에는 산소 펌프에서와 동일한 물질로 이루어지고 같은 크기를 갖는 녹색판을 이용한다. 스크린 인쇄 기법을 사용하여 녹색판에  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 의 산화를 패이스트를 인가하여 감지 전극을 챔버 내에 형성한다. 또한, 스크린 인쇄 기법을 이용하여 녹색판에 백금 패이스트를 인가하여 감지 전극을 대기 덕트 내부에 형성한다.  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 의 산화를 패이스트는 고상법에 의해 제조된  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  분말을 분말로 갈고 건조시킨 후에 에틸 셀룰로오스와 희석제와 섞어서 만든다.

보조 산소 펌프(108)는 산소 펌프(103)를 구성하는 녹색판 위에 산소 펌프(103)에 대하여 하향으로 형성한다. 스크린 인쇄 기법을 이용하여 백금 패이스트를 녹색판에 인가하여 챔버와 대기 덕트 내부에 전극을 형성한다.

산소 감지셀(107)은  $\text{NO}_x$  가스 감지셀을 구성하는 녹색판 위에 마련한다. 챔버 내에서 산소 농도를 감지하기 위한 전극은 스크린 인쇄 기법을 이용하여 백금 패이스트를 녹색판에 인가하여 형성한다. 반대 전극은  $\text{NO}_x$  가스 감지셀의 반대 전극을 함께 사용한다.

가열 장치(106)는 스크린 인쇄 기법을 이용하여 전극과 다른 고순도의 백금 패이스트를 인가하여 얻는다.

산소 펌프와 동일한 물질과 같은 크기를 갖는 녹색판 위에 고순도 알루미늄 인세막을 형성하고, 인세막 위에 가열 패턴을 인쇄한 다음에 그 위에 고순도 알루미늄막을 형성한다.

가스 유입구의 크기는 두께 0.1 × 폭 0.5 × 11 mm가 되도록 한다. 챔버를 구성하는 챔버벽 녹색판의 두께는 40 μm로 한다.

상기와 같이 전극과 가열 장치가 형성된 녹색판을 용합시킨 후 1400℃로 5시간 동안 소결하여 산소 펌프셀과 NO<sub>x</sub> 가스 감지셀과 가열 장치가 집적된 산화 질소 센서를 제조한다.

이렇게 해서 만든 센서를 소규정 조성을 갖는 모의 가스에 방치하고 내장된 가열 장치로 온도를 600℃로 고정시킨다. 이와 같은 조건하에 센서의 출력을 관찰한다. 보조 산소 펌프를 제어하여 챔버 내의 산소 농도가 4%가 되도록 하고, 산소 펌프셀에 전압을 가하여 산소를 챔버 내부로 유입시킨다. 그 결과는 표 1에 나와 있다. 결과적으로, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO 및 산소 농도의 영향을 받지 않고 NO<sub>2</sub> 가스 농도와 NO<sub>x</sub> 가스 농도의 합계의 로그값에 비례한 결과를 얻는다.

[표 1]

No.	모의 가스 조성물						NO+NO <sub>2</sub> (ppm)	센서 출력 (mV)
	NO (ppm)	NO <sub>2</sub> (ppm)	O <sub>2</sub> (%)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ppm)	CO (ppm)	N <sub>2</sub> (ppm)		
1	50	50	0.005	0	0	bal.	50	35
2	50	50	0.005	0	0	bal.	100	50
3	100	50	0.005	0	0	bal.	100	60
4	100	50	0.005	100	0	bal.	100	60
5	100	50	0.005	100	100	bal.	100	61
6	100	50	0.5	100	100	bal.	100	61
7	100	50	10	100	100	bal.	100	59

(실시예 4)

도 7에 도시한 구성 성분 중에서 산소 펌프와, 보조 산화 펌프와, NO<sub>x</sub> 감지셀과, 산소 감지셀로 구성되는 산화 질소 센서를 제조한다. 이들 구성 성분의 재료와 질, 크기 및 소결 조건은 실시예 3과 동일하다.

산소 펌프를 제 1 챔버 내에 구성하고, NO<sub>x</sub> 가스 감지셀과 보조 산소 펌프와 산소 감지셀을 제 2 챔버 내에 구성한다. 반대 전극은 대기 덕트 내에 형성하고 산소 센서의 반대 전극과 공통으로 사용한다.

이렇게 해서 만든 센서를 소규정 조성을 갖는 모의 가스에 방치하고 내장된 가열 장치로 온도를 600℃로 고정시킨다. 이와 같은 조건하에 센서의 출력을 관찰한다. 보조 산소 펌프를 제어하여 챔버 내의 산소 농도가 4%가 되도록 하고, 산소 펌프셀에 전압을 가하여 산소를 챔버 내부로 유입시킨다. 그 결과는 표 2에 나와 있다. 결과적으로, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO 및 산소 농도의 영향을 받지 않고 NO<sub>2</sub> 가스 농도와 NO<sub>x</sub> 가스 농도의 합계의 로그값에 비례한 결과를 얻는다.

[표 2]

No.	모의 가스 조성물						NO+NO <sub>2</sub> (ppm)	센서 출력 (mV)
	NO (ppm)	NO <sub>2</sub> (ppm)	O <sub>2</sub> (%)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ppm)	CO (ppm)	N <sub>2</sub> (ppm)		
1	50	0	0.005	0	0	bal.	50	36
2	50	50	0.005	0	0	bal.	100	51
3	100	50	0.005	0	0	bal.	150	60
4	100	50	0.005	100	0	bal.	150	61
5	100	50	0.005	100	100	bal.	150	62
6	100	50	0.5	100	100	bal.	150	60
7	100	50	10	100	100	bal.	150	63

(실시예5)

도 7에 도시한 구성 성분 중에서 산소 펌프와, 보조 산화 펌프와, NO<sub>x</sub> 감지셀과, 산소 감지셀로 구성되는 산화 질소 센서를 제조하고, NO<sub>x</sub>에 대한 감도와 반응 속도에 대한 제 2 챔버 내부 산소 농도의 영향을 관찰한다. 산소 센서를 이용하여 챔버 내의 산소 농도를 측정하고 보조 산소 펌프를 이용하여 산소 농도를 조절한다. 이들 구성 성분의 재료와 질, 크기 및 소결 조건은 실시예 3과 동일하다.



이렇게 해서 만든 센서를 500 ppm의 NO와 50 ppm의 NO<sub>2</sub>로 이루어진 NO<sub>x</sub> 가스내에 방치하고 내장된 기열 장치로 온도를 600℃로 고정시킨다. 센서의 출력을 관찰한 결과는 도 9에 나타나 있다. 산소 농도가 0.01% 이하일 때에는 NO<sub>x</sub>에 대한 감도가 높고 반응 속도가 급격히 증가한다. 산소 농도가 10% 이상이면 NO<sub>x</sub>에 대한 감도는 약간 낮아지지만 반응 속도는 급격히 증가한다.

(실시예 6)

도 5에 도시한 구성 성분 중에서 산소 펌프와, 보조 산화 펌프와, NO<sub>x</sub> 감지셀과, 산소 감지셀과 다공체로 구성되는 산화 질소 센서를 제조한다. 챔버를 구성하는 챔버벽 녹색판의 두께는 40 μm이고, 챔버내의 산소 펌프 전극과 NO<sub>x</sub> 감지 전극이 알루미늄 위에 팔라듐을 지지시켜 얻은 다공성 막을 통하여 서로 접촉하도록 한다. 산소 펌프, 보조 산소 펌프, NO<sub>x</sub> 가스 감지셀, 산소 감지셀의 재료와 질, 크기 및 소결 조건은 실시예 1과 동일하다. 반대 전극은 대기 덕트 내에 형성하고 산소 센서의 반대 전극을 공통으로 사용한다.

이렇게 해서 만든 센서를 50 내지 400 ppm의 NO와 50 ppm의 NO<sub>2</sub>로 이루어진 NO<sub>x</sub> 가스내에 방치하고 내장된 기열 장치로 온도를 600℃로 고정시킨다. 보조 산소 펌프를 제어하여 챔버 내의 산소 농도가 4%가 되도록 하고, 산소 펌핑셀에 전압을 가하여 산소를 챔버 내부로 유입시킨다. 그 결과는 도 10에 나타내었다. 비교를 위하여, 실시예 4에서 예시한 센서를 이용하여 측정을 하고 그 결과도 도 10에 나타내었다. 다공체가 없는 실시예 4의 센서와 비교함으로써, 산소 펌프 전극과 NO<sub>x</sub> 감지 전극을 알루미늄의 다공체를 통하여 서로 접촉케 하였을 때 NO<sub>x</sub> 농도에 대한 센서 출력의 의존도가 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 또한, 알루미늄 위에 팔라듐을 지지시켜 다공성 막을 형성하여도 NO<sub>x</sub> 농도에 대한 센서 출력의 의존도가 높아짐을 알 수 있다.

그러므로, 본 발명의 이와 같은 측면에 따른 산화 질소 센서를 이용함으로써 측정 환경에서 특히 산화 질소 가스 중에 존재하는 NO 가스와 NO<sub>2</sub> 가스가 산화되어 NO<sub>2</sub> 가스나 NO<sub>2</sub> 가스보다 높은 산화 상태를 갖는 과산화물의 가스, 또는 이들 가스의 혼합물로 변하게 되고, NO<sub>x</sub> 농도에 따라 감지 전극과 반대 전극에 형성된 전위차가 감지되어 산화 질소 가스의 농도를 감지할 수 있는 것이다. 그리고, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>와 CO 가스로 대표되는 탄화수소 가스와 같은 환원성 가스의 간섭 없이 산화 질소의 농도를 감지할 수 있다.

도 11 내지 13을 이용하여 본 발명의 다른 실시예를 설명하면 다음과 같다.

NO<sub>x</sub> 측례로서 팔라듐과 로듐을 사용하고, (산소와 NO<sub>x</sub>에 대하여 활성성을 나타내는) 전위차 감지 전극으로는 팔라듐과 로듐의 합금을 사용하지 않는다. 본 발명에서는 전극이 종래의 농도 전위차와 다른 원리에 의해 이용된다. 즉, NO<sub>x</sub> 감지 전극 반응인 NO<sub>x</sub> (NO, NO<sub>2</sub>)의 산화-환원 반응에서 NO<sub>x</sub>와 산소가 동시에 관여하여 결정되는 혼합 전위차 [NO<sub>x</sub>와 O<sub>2</sub>에 의존적인 감지 전극의 전극 전위(반대 전극에 대한 전위차)]가 출력된다. 이와 같은 센서의 구성을 도 11과 도 12에 도시하였다. 감지 전극(202)과 (NO<sub>x</sub>에 무반응인) 반대 전극(203)을 산화 지르코늄의 동일한 전해 기판 상에 형성하는 한, 이들 전극의 배치에는 특별한 제한이 없다. 감지 전극과 혼합 전위의 환경이 형성된다면 충분하다. 반대 전극(203)은 사용 조건하에서 NO<sub>x</sub>에 대하여 민감하지 않아야 한다. 따라서, 반대 전극(203)은 일반적으로 백금만으로 형성되거나, 백금에 산화 지르코늄을 첨가하여 전극의 조성을 조정한다.

도 13에 나타난 장치에 있어서, 반대 전극(203) 측의 환경은 자연적으로 대기와 같아진다.

도 13에서 반대 전극 측에 NO<sub>x</sub>가 존재하지 않는 경우, 본 발명에 따라 NO<sub>x</sub>에 민감한 Pt-Rh 합금 전극을 사용할 수 있으며, 이는 본 발명의 범위에서 벗어나지 않음은 명백하다.

도 11 내지 13에서, 본 리드 와이어(204a, 204b)를 각각 구비하고, 불리막(205)이 감지된 가스로부터 반대 전극(203)을 격리한다.

NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 같은 산화 전극을 이용하면, 이 조건하에서 전극막의 전도성이 낮아지므로 반응 전하를 포집하기 위해서는 전극 아래에 콜렉터를 형성할 필요가 있다. 산화 전극의 전극 임피던스가 높기 때문에, 자동차 차량에서 사용할 때 전극에 잡음이 잡히기 쉬우므로 정확성을 확보하기 힘들다. 전극의 크기를 크게 한다고 해도, 전극의 전도율이 낮다는 사실은 콜렉터 없이 전위차를 효율적으로 측정할 수 없다는 것을 의미한다.

귀금속 전극은 전도율이 우수하지만, NO<sub>x</sub>를 혼합 전위로 감지할 수 있는 귀금속 전극은 없다. 전위차 방식 NO<sub>x</sub> 센서에 사용되는 귀금속은 촉매 특성을 가지거나 단순히 콜렉터로서 사용된다. 본 발명은 동일한 전극 상에 백금의 산소 흡수 능력과 첨가된 로듐의 촉매 능력을 제공하기 위하여 NO<sub>x</sub> 감지 전극에 Pt-Rh 합금막을 이용하고, 혼합 전위에 의한 NO<sub>x</sub> 전위차를 측정하는 원리에 근거를 둔 것이다. 따라서, 로듐(로듐의 첨가 농도)의 합금 분산 특성과 로듐의 감도가 상관 관계를 가져야 하며, 사실상, 이는 구현된 결과이다.

그러나, 귀금속 전극이 산소에 대하여 반응성을 갖고 도 13에 도시한 구조를 이용하여 농도 전위차 방법론에서 감지하면, 감지 전극(202) 측 산소 농도의 변화를 직접 감지하게 되므로 감지 전극의 환경 내에서 산소의 분압을 정확히 조절해야 할 필요가 있다. 이는, 산소 농도가 재료에 가까운 영역에서 산소 농도 센서를 이용하여 측정하는 것과 다를 없다. 이와 같은 산소 농도 영역에서 산소 농도에 대한 출력 의존도가 매우 높으므로 농도를 정확히 조절하기가 불가능하다.

이와 대조적으로, 본 발명의 방법에 따른 혼합 전위 방식 감지 방법을 이용하면, 산소 농도에 대한 의존도가 NO<sub>x</sub> 출력에 거의 영향을 미치지 않는다. 따라서, 이 고안에 따른 Pt-Rh 합금 전극을 자동차 환경을 포함하는 환경에 적용시킬 수 있다.

자동차 배기 가스에서 NO와 NO<sub>x</sub>를 전체 NO<sub>x</sub>로서 감지할 수 있는 감지기의 구조가 도 17과 도 18에 도시되어 있다. 배기 가스 내의 NO와 NO<sub>x</sub>는 제 1 챔버에서 산소 펌핑 전극에 의하여 NO나 NO<sub>2</sub>의 단일 가스 성분으로 변하고, 제 2 챔버에서는 본 발명의 전극을 이용하여 전위차를 감지하게 된다. 특히, NO<sub>x</sub>를 NO<sub>2</sub>로 감지하는 경우에는 펌핑 전극에 의해 산소가 제 1 챔버 내부로 유입되어 NO를 산화시키고, NO<sub>2</sub>를 환원시켜 NO<sub>x</sub>를 NO로 감지하는 경우에는 펌핑 전압이 역전되어 제 1 챔버로부터 산소를 배출하게 된다.

어느 경우에 있어서, 제 1 챔버 내의 산소 농도가 제 2 챔버에 형성된 산소 센서에 의해 피드백 제어된다. 상기에 설명한 혼합 전위 감지 기술을 도 17과 도 18에 도시되어 있는 센서 구조에 결합시키면, 귀속속 전극의 산소 분압에 대한 높은 의존도가 크게 완화되므로 이와 같은 전극을 전체 NO<sub>x</sub>를 감지할 수 있는 자동차 센서 내에서 사용할 수 있다.

산화 지르코늄으로 된 공지된 고체 전해 기판을 사용한다. 이 발명에서 전극을 형성하는 방법은 일반적으로 스크린 인쇄 기법이다. 스크린 인쇄 기법에는 인쇄가 수행되는 기판으로서 녹색판을 사용할 수 있다. 물론 소결한 기판을 사용할 수도 있지만, 녹색 기판을 사용하면 어떤 모양으로도 형성이 가능하고 복잡한 막을 구비한 구조라도 간단히 형성할 수 있는 이점을 갖는다. 또한, 산화 전극에 대한 접착성이 소결한 기판을 사용한 경우보다 훨씬 크다. 그러나, 본 발명은 녹색판에만 특별히 제한되는 것이 아니다.

또한, 본 발명은 스크린 인쇄 기법에 의한 형성 방법에만 제한되는 것이 아니다. 박막 스퍼터링과 콜로이드 요액을 이용한 코팅법을 포함하는 다른 방법도 이용할 수 있다.

백금과 로듐 합금으로 구성된 합금 전극 재료나 백금-로듐 합금과 산화 지르코늄으로 구성된 서밋 전극 재료의 분말을 PVA와 같은 유기 바인더와 그의 용매 및 분산제와 함께 반죽하여 페이스트 형태로 사용한다. 이 페이스트를 스크린 인쇄 기법에 사용한다. 백금과 로듐의 각 분말이나 그의 합금 분말을 사용할 수도 있다. 백금 분말과 로듐 분말의 혼합 페이스트를 1200°C의 고온에서 소결하거나, 또는 완전히 합금화한다. 이것은, 산화 지르코늄 녹색판을 1300°C 이상의 온도에서 소결해야 하기 때문이다.

산화 지르코늄을 백금과 로듐에 첨가하는 방법에 있어서, 지르코늄의 수용액을 백금의 수용액(로듐의 수용액도 동일하다)에 직접 첨가하는 장치에서 공침을 이용하여 재료의 분말을 얻는다.

동시에 산화 지르코늄에 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하고 여기에 이온 전도율을 추가하여 얻은 재료를 같은 방식으로 제조한다. 산화 지르코늄을 첨가하면 전극의 소결 조성을 조절하는 데에 효과적이다. 산화 지르코늄의 첨가량은 산화 지르코늄 녹색판의 소결 수축량과 원하는 전극 조성에 따라 조정한다. 일반적으로, 전극 금속 성분에 대하여 1 내지 2 중량%를 첨가하고, 전극 조성에 대하여 5 내지 15 중량%인 것이 바람직하다.

산화 지르코늄의 녹색판을 중합시키고 소결하여 센서 기판에 본 발명의 Pt-Rh 전극을 형성하면 그 방법이 용이하고 NO<sub>x</sub> 감도 특성을 개선시키는 데에 매우 효과적이다. 기판, 8 몰%의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 이온 전도율이 높은 산화 지르코늄판을 센서 기판으로 이용하면 효과적이다. 실제 센서에서, 산화 지르코늄 녹색판에 첨가되는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양은 기판 감도 특성과 장기 안정성에 따라 결정된다. 다시 말하면, 결정 변형을 일으키지 않는 것과 같이 장기 안정성에 문제가 없고 감도가 높은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성물이 바람직하다.

보다 상세한 실시예를 설명하면 다음과 같다.

(실시예 7)

발명에 따른 기본 제조 방법과 특성:

8 몰%의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 산화 지르코늄으로 된 녹색판(211)을 이용하여 도 1에 도시한 구조를 갖는 센서를 산소 이온 도체로서 제조한다. 녹색판은 수술용 칼을 이용하여 0.3 mm의 두께로 만들고 크기가 4 mm × 8 mm가 되도록 절단한다. 소정량의 유기 바인더와 유기 용매를 Pt-Rh 합금 분말에 첨가하고 이 혼합물을 반죽하여 얻은 페이스트를 감지 전극(202)의 재료로 사용한다. 로듐의 첨가량은 백금과 로듐의 총량에 대하여 5 중량%이다. 산화 지르코늄을 페이스트에 첨가하여 전극의 다공성을 조정한다. 반대 전극(203)을 얻기 위해서, 산화 지르코늄판(211)의 표면 위에 백금 페이스트를 인쇄하여 감지 전극(202)과 함께 한 쌍의 전극을 형성한다. 페이스트에 산화 지르코늄을 분산시키는 방식으로 첨가하여 전극 조성을 감지 전극(202)의 조성과 같게 조정한다.

이렇게 해서 만든 녹색 시편을 1400°C에서 소결시키고 전극(202, 203)에 러드 와이어(204a, 204b)를 각각 부착한 다음에, 시편의 NO 및 NO<sub>2</sub> 가스에 대한 감도를 측정한다. 이들 가스에 대한 감도를 측정하기 위해서, 석영관을 전기 오븐에 올려 놓고 시편을 석영관에 삽입한 다음에 측정 가스를 석영관에 통과시키면서 감지 전극(202)과 반대 전극(203)에 형성된 전위차를 측정한다. N<sub>2</sub> 배이스에 4% O<sub>2</sub>와 50 ppm의 NO 또는 NO<sub>2</sub>를 첨가시키면서 전체 유량의 5 리터씩에 대하여 측정 가스를 측정한다. 센서 시편 가까이 위치한 열전쌍을 이용하여 전기 오븐을 제어함으로써 측정 온도를 조절한다. 이렇게 해서 얻은 온도 환경은 600°C이다. NO<sub>x</sub> 농도에 대한 센서 출력의 의존도를 도 14에서 NO<sub>2</sub>와 NO에 대하여 나타내었다. 이들 결과로부터, NO<sub>2</sub>에 대한 감도가 종래의 기술에서 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 감지 전극과 비교할 때 비슷하거나 보다 높음을 알 수 있다. 전극은 NO에 대해서도 민감하다.

(실시예 8)

센서 시편을 실시예 7과 같은 방법으로 제조하되, 시편에서 로듐의 비율을 달리 한다. 조성물에서 백금과 로듐의 비율 조정은 백금과 로듐의 혼합 분말을 이용하여 수행한다. 조성물에서 로듐의 백분율은 백금과 로듐의 총량에 대하여 0.1%, 0.5%, 1.0%, 3.0%, 5.0%, 7.0%, 50%, 100%이다. 실시예 7에서 설명한 것과 동일한 장치들 사용하여 감도를 측정하고, 환경 온도 600°C에서 전체 가스 유량의 5 리터씩 NO(50 ppm)와 NO<sub>2</sub>(50 ppm)에 대한 감도를 평가한다. 결과는 표 9과 도 15에 나타내었다. 이들 결과로부터, 로듐의 비율이 0.5% 이상일 때 NO<sub>2</sub>에 대한 감도가 높고, 로듐의 비율이 0.5% 이상이거나 50% 이하일 때 NO에 대한 감

도가 관찰됨을 알 수 있다.

[표 3]

Rh 조성비 (중량%)	NO 감도 (mV)	NO <sub>2</sub> 감도 (mV)
0.1	-0.1	0.8
0.5	-4.3	30.3
1.0	-13.8	50.2
3.0	-17.9	68.8
5.0	-15.4	58.5
7.0	-6.0	51.5
50	-3.0	29.4
100	-0.1	24.7

(실시예 8)

실시예 7에서 설명한 바와 같은 방법으로 시료를 제조한다. 그러나, 이 실시예에서 산화 지르코늄 녹색판에 전극을 인쇄한 후에 시료를 도 17과 도 18에 도시한 구조로 조립한다.

측정 가스가 들어오는 제 1 유입구와, 이와 맞은편에 위치하고 이격되어 있는 제 2 유입구를 구비한 스페이서(219)를 산소 펌핑을 위한 고체 전해 기판(206)과 NO<sub>x</sub> 센서와 산소 센서를 위한 맞은편 고체 전해 기판(207) 사이에 개재하여 제 1 챔버(214)와 제 2 챔버(215)를 형성한다. 기판(206)은 제 1 챔버(214) 측의 상단과 하단 표면에 산소 펌핑 전극(209a, 209b)을 구비한다. 기판(207)은 그 상단과 하단 표면에 산소 감지 전극(211a)과 그의 반대 전극(211b)을 각각 구비하는 것 외에도 그 상단과 하단 표면에 NO<sub>x</sub> 감지 전극(210a)과 그의 반대 전극(210b)을 각각 구비한다. 산소 전극(209b)은 제 1 챔버(214) 내부에 노출되어 있고, NO<sub>x</sub> 감지 전극(210a)과 산소 감지 전극(211a)이 제 2 챔버(215) 내부에 노출되어 있다.

도 18의 실시예에서, 산소 감지 전극(211a)과 그 반대 전극(211b)은 모두 제 2 챔버(215) 내부에 노출되어 있는 것을 제외하고는 도 17에 나타난 실시예의 구성과 동일하다.

NO<sub>x</sub> 센서와 산소 센서를 위한 기준 환경 덕트의 분리막(208b)이 스페이서(220)를 통하여 기판(206)의 맞은편에 배열되어 산소 펌핑을 위한 산소 주입관(217)을 형성한다. 또한, 산소 펌핑을 위한 산소 유입구의 분리막(208a)이 스페이서(221)를 통하여 기판(208)의 맞은편에 배열되어 NO<sub>x</sub> 센서와 산소 센서를 위한 기준 환경 덕트(216)를 형성한다. 덕트(216, 217)는 기준 환경(대기)과 연통되어 있다. 덕트(216, 217)는 산소 펌핑 덕트로서 효과적이다.

NO<sub>x</sub> 감지 전극(210a)과 NO<sub>x</sub> 반대 전극에 형성된 전위차 V1을 산소 펌핑 전극(209a, 209b)과 산소 감지 전극(211a)과 그 반대 전극(211b)에 형성된 전위차 전위차 V2와 더불어 측정한다.

도 17과 도 18에 예시한 실시예의 센서 구조에서, 펌핑 전극(209a, 209b)을 이용하여 제 1 챔버(214) 내에 유입된 배기 가스의 산소 농도를 조정함으로써 NO<sub>x</sub>의 단일 성분 가스를 얻는다. 제 2 챔버(215)에 형성된 Pt-Rh(5%) 전극(211a, 211b)을 이용하여 NO나 NO<sub>2</sub>의 단일 가스로 변환 NO<sub>x</sub>를 전위차로 감지한다. 펌핑 전극(211a, 211b)을 이용하여 제 2 챔버(215) 내부의 산소 농도를 소규정 농도 범위로 고정시킨다. 제 2 챔버(215)에 형성된 본 발명에 따른 전극(210a, 210b)에 의하여 NO나 NO<sub>2</sub>의 농도가 신호 출력 V<sub>1</sub>으로서 감지된다. 제 2 챔버(215) 내의 산소 농도가 농도 범위 4% 내지 50% 이내를 유지할 때에는 NO<sub>2</sub> 감지 방법과 NO 감지 방법을 이용하여 전체 NO<sub>x</sub>의 출력 특성을 NO(25 ppm)와 NO<sub>2</sub>(25 ppm)의 혼합 가스에서 평가한다.

도 18의 결과로부터, 상기 실시예에 따른 센서 구조에 본 발명의 전극을 결합 사용하면 배기 가스 내의 NO<sub>x</sub>(NO 및 NO<sub>2</sub>)를 전체 NO<sub>x</sub> 농도로서 감지할 수 있고, Pt-Rh 감지 전극 자체의 고농도의 산소를 제거할 수 있다. 다시 말하면, NO<sub>2</sub> 감지 방법을 이용하면 NO<sub>x</sub>(50 ppm)의 농도가 낮은 영역에서 감도의 정확도가 ±2.5 ppm이 되고 4% 산소에 안정하게 조절(산소 농도 ±1%)이 가능하므로, 측정 범위에서 산소 농도 임피던스를 최대로 높일 수 있다. NO 감지 방법을 이용하면 산소 농도가 높은 영역에서 출력이 포화된다. 산소 농도가 10% 이상으로 유지되면 특별한 문제가 발생하지 않는다.

#### 발명의 효과

본 발명은 실내에서 사용되는 조건과 자동차 배기 가스 내에서 사용되는 조건을 고려할 때 다음과 같은 효과를 기대할 수 있다:

- (1) NO<sub>x</sub> 농도를 전위차에 따라 측정하는 장치에 있어서, 종래의 귀금속 전극을 사용하였을 때와는 달리 본 발명에 따라 Pt-Rh 합금 전극이나 백금, 로듐 및 산화 지르코늄으로 구성된 서멧(cermet) 전극을 이용하여 측정된 결과 매우 큰 검출 출력을 얻을 수 있었다. 결과적으로 NO<sub>x</sub> 농도 측규정 정확도를 개선할 수 있다.
- (2) Pt-Rh 합금 전극이나 백금, 로듐 및 산화 지르코늄으로 구성된 서멧 전극을 이용하면 전극의 전도율이 개선되고, 감지 전극에 불꽃터를 형성시킬 필요가 없어진다.
- (3) 산화 지르코늄의 소결 녹색판을 통합시킨 방법을 사용하면 종래의 전극 재료에서와 나타나는 바와 같

이 전극 재료가 증발되거나 전착력이 약한 문제를 해결할 수 있다.

(4) 산소 농도가 소규정 값으로 조절되는 챔버 내에 본 발명의 전극을 방치하면 산소의 분압에 대한 전극 자체의 의존도를 크게 줄일 수 있다. 이렇게 하여 센서가 구동될 때 넓은 마진을 가지고 측정 정확도를 개선시킬 수 있다.

지금까지 본 발명의 실시예에 대하여 설명하였으나 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니며, 명세서에 기재되고 청구된 원리의 진정한 정신 및 범위 안에서 수정 및 변경될 수 있는 여러가지 실시 형태는 본 발명의 보호 범위에 속하는 것임을 인정하여야 할 것이다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

산소 이온 전도성을 갖는 고체 전해 기판과;

상기 고체 전해 기판의 일측에 형성되고 산소에만 반응하는 귀금속 기준 전극과;

고체 전해 기판의 맞은편에 형성되고 적어도  $\text{NO}_x$ 와 산소에 반응하는 감지 전극을 포함하고, 상기 감지 전극과 기준 전극에 형성된 전위차를  $\text{NO}_x$  농도를 나타내는 신호로 출력하고;

검사 또는 측정할 가스 내의 산화 질소가  $\text{NO}_2$ 와,  $\text{N}_2\text{O}_5$  및  $\text{NO}_3$ 와 같은 질소의 과산화물로 변화한 후에, 상기 감지 전극을 이용하여 검사 또는 측정할 가스 내의 산화 질소를  $\text{N}_2\text{O}_5$ 와  $\text{NO}_3$ 와 같은 질소의 과산화물이나  $\text{NO}_2$ 와 상기 질소의 과산화물의 혼합 가스로서 감지하는 산화 질소 센서.

##### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 검사 또는 측정할 가스 내부의 산화 질소를  $\text{NO}_2$ 와 이보다 산화 상태가 높은 질소의 과산화물로 산화시키는 능력을 갖는  $\text{NO}_x$  변환 전극과, 대기 중에 설치되고 고체 전해 기판을 통하여  $\text{NO}_x$  변환 전극의 반대편에 위치하는  $\text{NO}_x$  변환 전극의 반대 전극을 부가적으로 포함하고, 여기서 검사 또는 측정할 가스 내의 산화 질소를 감지하기 직전에 양극 전위의 방향으로 분극된  $\text{NO}_x$  변환 전극에 의하여 검사 또는 측정할 가스 내의 산화 질소가  $\text{NO}_2$ 와,  $\text{N}_2\text{O}_5$  및  $\text{NO}_3$ 와 같은 질소의 과산화물로 변화하고, 그런 다음에 상기 감지 전극에 의해  $\text{NO}_2$ 와,  $\text{N}_2\text{O}_5$  및  $\text{NO}_3$ 와 같은 질소의 과산화물이 감지되는 산화 질소 센서.

##### 청구항 3

제 2 항에 있어서, 고체 전해 기판에 의해 형성된 측정 챔버 내에 위치하는 산소 감지 전극과, 대기에 노출되고 고체 전해 기판을 통하여 산소 감지 전극과 반대편에 위치하는 기준 전극과, 그리고 산소 농도를 조정하기 위하여 측정 챔버 내에 위치하는 산소 펌핑 전극을 부가적으로 포함하고, 여기서 산소 펌핑 전극에 인가되는 전류가 산소 감지 전극으로부터 출력 신호를 사용함으로써 제어되는 산화 질소 센서.

##### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 산화 질소의 변환 효율을 최대로 개선하여  $\text{NO}_2$ 나 과산화물로 변한 산화 질소의 분해를 최대로 막기 위하여, 검사 또는 측정할 가스에 존재하는 모든 산화 질소를 과산화물로 변화시키고  $\text{HC}$ 와  $\text{CO}$  같은 환원성 가스를 비간섭 가스로 산화시키기 위해 측정 챔버의 산소를 소정의 양을 초과하여 유입시키는 산화 질소 센서.

##### 청구항 5

제 2 항에 있어서,  $\text{NO}_x$  변환 전극이 0.1 내지 1.5 V만큼 양극 전위 방향으로 분극되는 산화 질소 센서.

##### 청구항 6

산소 가스를 전기 화학적으로 유입시키거나 배출시키기 위하여 고체 전해질 상에 위치한 적어도 한 쌍의 전극을 구비하는 산소 펌핑부와;

$\text{NO}_x$  가스를 감지하기 위한 감지 전극과, 고체 전해질 상에 위치하는 반대 전극을 구비하는  $\text{NO}_x$  가스 감지부와; 그리고

산소 펌핑부와  $\text{NO}_x$  가스 감지부의 온도를 소규정 온도 범위 이내에 유지시키기 위한 가열 장치를 포함하고;

상기 산소 펌핑부와  $\text{NO}_x$  가스 감지부가 통합되고, 산소 펌핑부의 한 개 전극과  $\text{NO}_x$  가스 감지부의 감지 전극, 또는  $\text{NO}_x$  가스 감지부의 감지 전극과 반대 전극이 감지될 환경과 연통되는 챔버 내부에 위치하고;

감지될 환경 내에 함유되어 있는 산화 질소 가스 중에서  $\text{NO}$  가스와  $\text{NO}_2$  가스, 특히  $\text{NO}$  가스가 산화되어  $\text{NO}_2$  가스와 이  $\text{NO}_2$  가스보다 산화 상태가 높은 질소의 과산화물의 가스와 이들 가스의 혼합물로 변하고,  $\text{NO}_x$  가스와 공존하는 탄화 수소 가스와  $\text{CO}$  가스와 같은 환원성 가스가 산화되어 유해성이 제거되고, 감지 전극과 그 반대 전극 간의 전위차에 의해  $\text{NO}_x$  가스 농도가 감지되고;

산소 농도가 산소 펌핑부에 의해 조절되어  $\text{NO}_x$  가스 감지부에서 산소 농도가 0.01 내지 10%가 되는 산화 질소 센서.

청구항 7

산소 가스를 전기 화학적으로 유입시키기 위하여 고체 전해질 상에 위치한 적어도 한 쌍의 전극을 구비하는 산소 펌핑부와;

$\text{NO}_x$  가스를 감지하기 위한 감지 전극과, 고체 전해질 상에 위치하는 반대 전극을 구비하는  $\text{NO}_x$  가스 감지부와;

산소 펌핑부와  $\text{NO}_x$  가스 감지부의 온도를 소규정 온도 범위 이내에 유지시키기 위한 가열 장치와;

$\text{NO}_x$  가스 감지부에서 산소 농도를 0.01 내지 10%의 범위 이내로 조절하기 위한 보조 산소 펌핑부와;

$\text{NO}_x$  가스 감지부에서 산소 농도를 감지하기 위한 산소 감지부를 포함하고;

상기 산소 펌핑부와  $\text{NO}_x$  가스 감지부가 통합되고, 산소 펌핑부의 한 개 전극과  $\text{NO}_x$  가스 감지부의 감지 전극, 또는  $\text{NO}_x$  가스 감지부의 감지 전극과 반대 전극이 감지될 환경과 연통되는 챔버 내부에 위치하고;

상기 산소 펌핑부가, 감지될 환경 내에 함유되어 있는 산화 질소 가스 중에서, NO 가스와  $\text{NO}_2$  가스를 특히, NO 가스를 산화시키고  $\text{NO}_2$  가스와 이  $\text{NO}_2$ 보다 산화 상태가 높은 질소의 과산화물과 이들의 혼합 가스의 혼합물로 변화시키고  $\text{NO}_x$  가스와 공존하는 탄화 수소 가스와 CO 가스와 같은 환원성 가스를 산화시켜서 무해하게 만드는 데에 필요한 산소량 이상의 산소를 유입시키고, 상기 감지 전극과 그 반대 전극 간의 전위차에 의해  $\text{NO}_x$  가스 농도가 감지되고;

상기 보조 산소 펌핑부에 인가되는 구동 전압이 산소 감지부에 의해 감지되는 산소 농도에 따라 제어되는 산화 질소 센서.

청구항 8

제 6 항에 있어서, 상기 산소 펌핑부와  $\text{NO}_x$  가스 감지부 사이에 산화 촉매를 형성하고, 특히 NO 가스가  $\text{NO}_2$  가스와, 이  $\text{NO}_2$  기체보다 산화 상태가 높은 질소의 과산화물과 이들의 혼합 가스로 산화된 후에  $\text{NO}_2$  가스와 이  $\text{NO}_2$  기체보다 산화 상태가 높은 질소의 과산화물과 이들 화합물의 혼합물이 상기  $\text{NO}_x$  가스 감지부에 도달하기 전에 다시 환원되는 것을 산화 촉매가 방지하는 산화 질소 센서.

청구항 9

제 6 항에 있어서, 산소 펌핑부나 산소 펌핑부와 보조 산소 펌핑부로 구성되는 산소 펌핑 장치의 한 개 전극과,  $\text{NO}_x$  가스 감지부의 감지 전극, 또는 감지 전극과 그의 반대 전극이 감지될 환경과 연통하고 있는 동일한 챔버 내부에 위치하고,  $\text{NO}_x$  감지부에서 산소 농도를 0.01 내지 10%로 제어하기 위한 산소 펌핑부와 보조 산소 펌핑부에 인가되는 전압이 1.5 V 이하가 되도록 가스 유입구가 가스 확산 저항을 갖는 산화 질소 센서.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 산소 펌핑부의 한 개 전극과  $\text{NO}_x$  가스 감지부의 적어도 감지 전극이 그 전극 표면이 챔버에서 서로 반대편에 위치하도록 배열되는 산화 질소 센서.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 산소 펌핑부의 한 개 전극과  $\text{NO}_x$  가스 감지부의 적어도 감지 전극 사이의 공간이 다공체(porous body)로 채워지는 산화 질소 센서.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 산소 펌핑부의 한 개 전극과  $\text{NO}_x$  가스 감지부의 적어도 감지 전극 사이의 공간을 채우고 있는 다공체가 매우 우수한 전기적 절연성을 갖는 산화 질소 센서.

청구항 13

제 9 항에 있어서, 산소 펌핑부의 한 개 전극이 가스 유입구 근방의 영역에 위치하고,  $\text{NO}_x$  가스 감지부의 적어도 감지 전극이 산소 펌핑부의 상기 전극의 하류에 위치하는 산화 질소 센서.

청구항 14

제 7 항에 있어서, 고체 전해질에 의해 규정되고 감지될 환경과 연통하고 있는 제 1 챔버와, 제 1 챔버의 하류에 위치하고 제 1 챔버와 연통하고 있는 제 2 챔버를 부가적으로 포함하고,  $\text{NO}_x$  가스 감지부의 감지 전극이나  $\text{NO}_x$  감지부의 감지 전극과 그 반대 전극, 제 2 챔버 내의 산소 농도를 제어하기 위한 보조 산소 펌핑부와 산소 농도를 감지하기 위한 산소 감지부가 제 2 챔버 내에 위치하고, 그리고 적어도 보조 산소 펌핑부에 인가되는 구동 전압이 산소 감지부에 의해 감지된 산소 농도에 따라 제어되는 산화 질소 센서.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 감지될 환경 내에 함유되어 제 1 챔버로 유입되는 산화 질소 가스 중에서 NO 가스와  $\text{NO}_2$  가스, 특히 NO를 산화시키고  $\text{NO}_2$ 와 이  $\text{NO}_2$ 보다 산화 상태가 높은 질소의 과산화물과 이들의 혼합 가스

로 산화시키고  $\text{NO}_x$  가스와 공존하고 있는 탄화수소 가스와  $\text{CO}$  가스와 같은 환원성 가스를 산화시켜서 우해하게 만들기 위하여, 제 1 챔버에 위치한 산소 펌핑부에 인가되는 전압이 1.5 V 이하인 조건에서 산화 반응에 필요한 소규정 양 이상의 산소를 얻을 수 있도록 가스 유입구가 가스 확산 저항을 가지는 산화 질소 센서.

청구항 16

제 14 항에 있어서, 감지될 환경 내에 함유되어 제 1 챔버로 유입되는 산화 질소 가스 중에서  $\text{NO}$  가스와  $\text{NO}_2$  가스, 특히  $\text{NO}$  가스를  $\text{NO}_2$ 와 이  $\text{NO}_2$  보다 산화 상태가 높은 질소의 과산화물과 이들 기체의 혼합물로 변화시키고,  $\text{NO}_x$  가스와 공존하고 있는 탄화수소 가스와  $\text{CO}$  가스와 같은 환원성 가스를 산화시켜서 우해하게 만들기 위하여, 제 1 챔버에 위치한 산소 펌핑부에 인가되는 전압이 1.5 V 이하인 조건에서 산화 반응에 필요한 소규정 양 이상의 산소를 얻을 수 있도록 제 1 챔버로부터 제 2 챔버로 통하는 유로가 가스 확산 저항을 가지는 산화 질소 센서.

청구항 17

제 14 항에 있어서, 보조 산소 펌핑부가 제 2 챔버 내의 산소 농도를 0.01 내지 10%로 조절하는 경우엔, 제 1 챔버에서 제 2 챔버로 통하는 유로가 보조 산소 펌핑부에 인가되는 전압을 1.5 V 이하로 제어되도록 가스 확산 저항을 가지는 산화 질소 센서.

청구항 18

제 6 항에 있어서, 챔버 내에 위치한 산소 감지부의 출력 신호가  $\text{NO}_x$  가스 감지부의 출력 신호를 보정하고 이를  $\text{NO}_x$  가스의 기전력 값으로 검출하는 데에 이용되는 산화 질소 센서.

청구항 19

제 6 항에 있어서, 산소 펌핑 전극의  $\text{NO}_x$  감지 전극과  $\text{NO}_x$  감지 전극중 적어도 하나 위에 내열성과 산화 촉매 능력이 우수한 다공성 보호막을 형성하는 산화 질소 센서.

청구항 20

제 6 항에 있어서,  $\text{NO}_x$  감지 전극이 산소와  $\text{NO}_x$ 와의 동시적인 전기화학적 반응으로 인하여 혼합 전위를 발생시키고,  $\text{NO}_x$  감지 전극과 그 반대 전극 사이의  $\text{NO}_x$  가스 농도에 따른 전위차를 측정하는 산화 질소 센서.

청구항 21

산소 이온 도체로 작용하는 산화 지르코늄 고체 전해 기관 상에 형성된 감지 전극과, 고체 전해 기관 상에 형성되고 상기 감지 전극과 함께 한 쌍을 이루며  $\text{NO}_x$ 에 반응하지 않는 백금 기준 전극 또는 백금 반대 전극 사이에 형성된 전위차를 측정하기 위한 산화 질소 기체 센서에서 백금과 로듐을 함유한 합금 전극이나 백금-로듐 합금과 산화 지르코늄을 함유한 서멧 전극이 감지 전극으로 사용되는 산화 질소 가스 센서.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 백금과 로듐의 총량에 대하여 로듐의 양이 0.5 내지 50 중량%인 감지 전극이 백금과 로듐을 함유하는 합금 전극이나 백금-로듐 합금과 산화 지르코늄을 함유한 서멧으로 사용되는 산화 질소 기체 센서.

청구항 23

산소 이온 도체로서 작용하는 산화 지르코늄 고체 전해질로 구성되는 한 쌍의 센서 기관 내부에 형성되는 측정 가스가 유입되는 챔버가 측정 가스 환경과 연통되는 가스 유입구로부터 유입된 가스를 수송하기 위한 제 1 챔버와, 제 1 챔버와 연통되는 제 2 챔버로 구성되는 산화 질소 센서에 있어서,

제 1 및 제 2 챔버 내부에 형성된 산소 배출 또는 산소 펌핑 전극과;

제 1 및 제 2 챔버 내부의 산소 농도를 조절하는 수단과;

제 1 챔버 내에서  $\text{NO}$ 나  $\text{NO}_2$ 로 변환  $\text{NO}_x$ 를 감지하기 위한 감지 전극과;

감지 전극과 같은 챔버 내에 형성되거나, 감지 전극과 접촉하고 있는 산화 지르코늄 고체 전해 기관의 타 측에서 기준 산소 농도를 유지하는 덕트를 통과하도록 형성된 백금 반대 전극을 포함하고;

상기 감지 전극이 백금과 로듐을 함유한 합금 전극 또는 백금-로듐과 산화 지르코늄을 함유한 서멧 전극인 산화 질소 센서.

청구항 24

제 23 항에 있어서, 감지 전극에서 산소와  $\text{NO}_x$ 에 대한 혼합 전위로부터  $\text{NO}_x$  전위차가 발생하도록 감지 전극이 형성된 챔버 내부의 산소 농도가 조절되는 산화 질소 센서.

청구항 25

서로 이격되게 형성되어 검사할 가스가 유입되는 챔버를 규정하는 두 개 이상의 고체 전해 기관과;

고체 전해 기관 중에 하나 위에 배열되는 제 1 산소 펌핑 전극과, 다른 고체 전해 기관 위에 배열된 제 2 산소 펌핑 전극과;

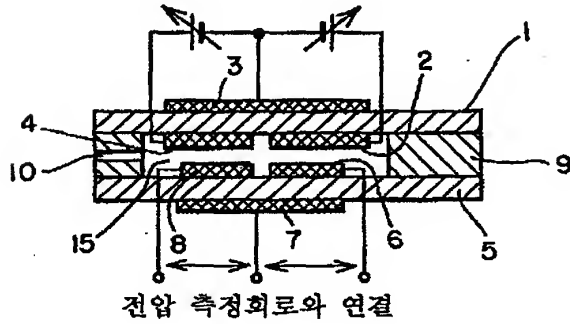
고체 전해 기판 중의 하나와 마주보게 반대편에 위치하여 산소 펌핑을 위한 제 1 덕트를 규정하는 제 1 분리막과;

다른 고체 전해 기판과 마주보게 반대편에 위치하여 산소 펌핑을 위한 제 2 덕트를 규정하는 제 2 분리막을 포함하고,

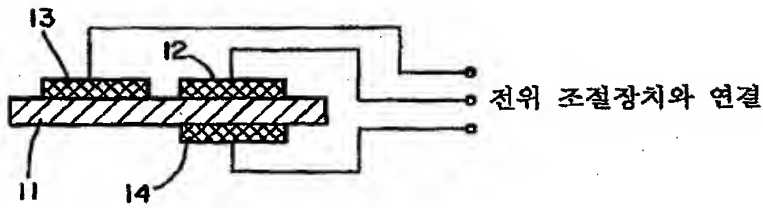
두 개의 덕트 모두가 대기를 향하여 개방되어 있는 산화 질소 센서.

도면

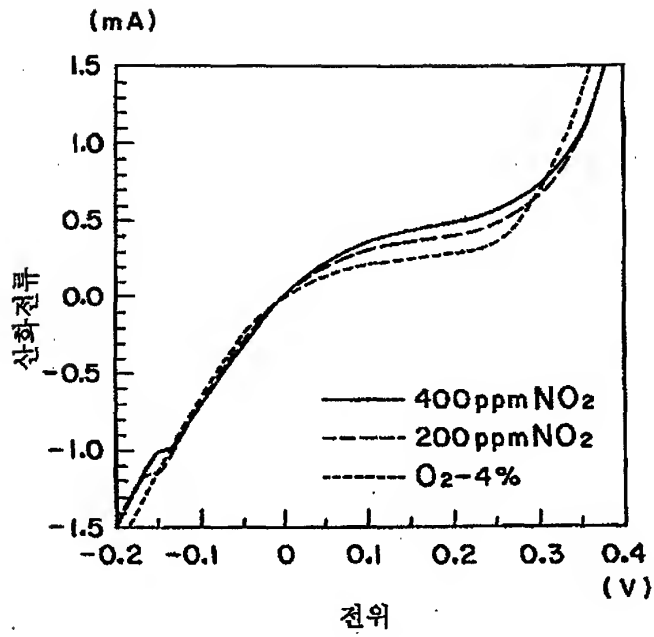
도면1



도면2

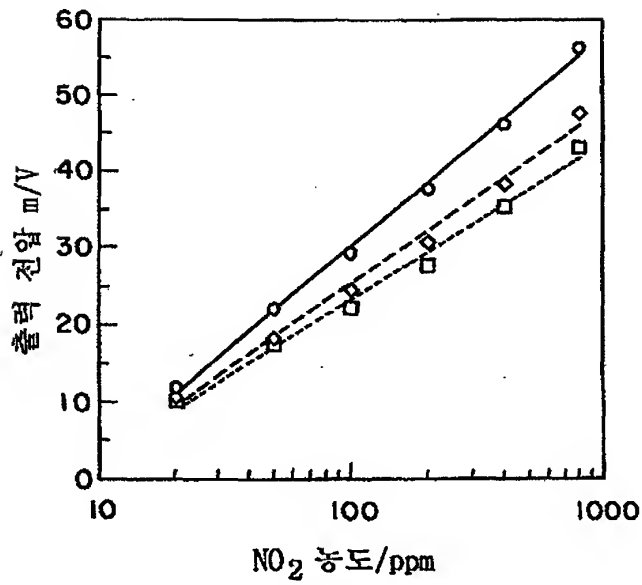


도면3



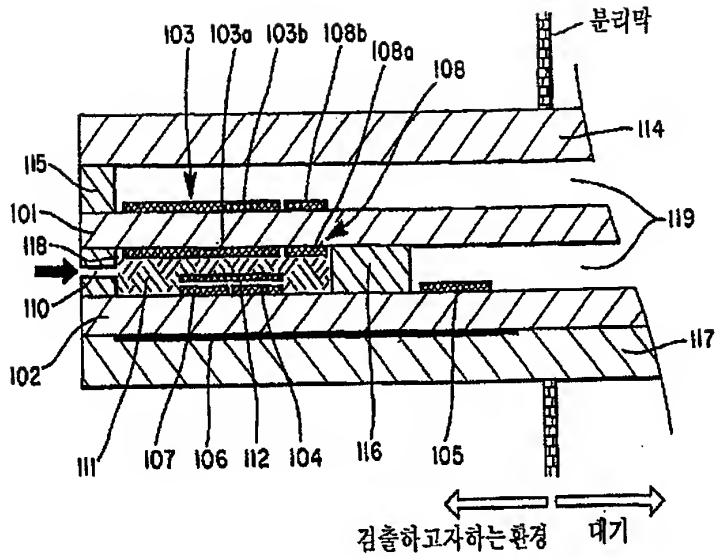


도면4

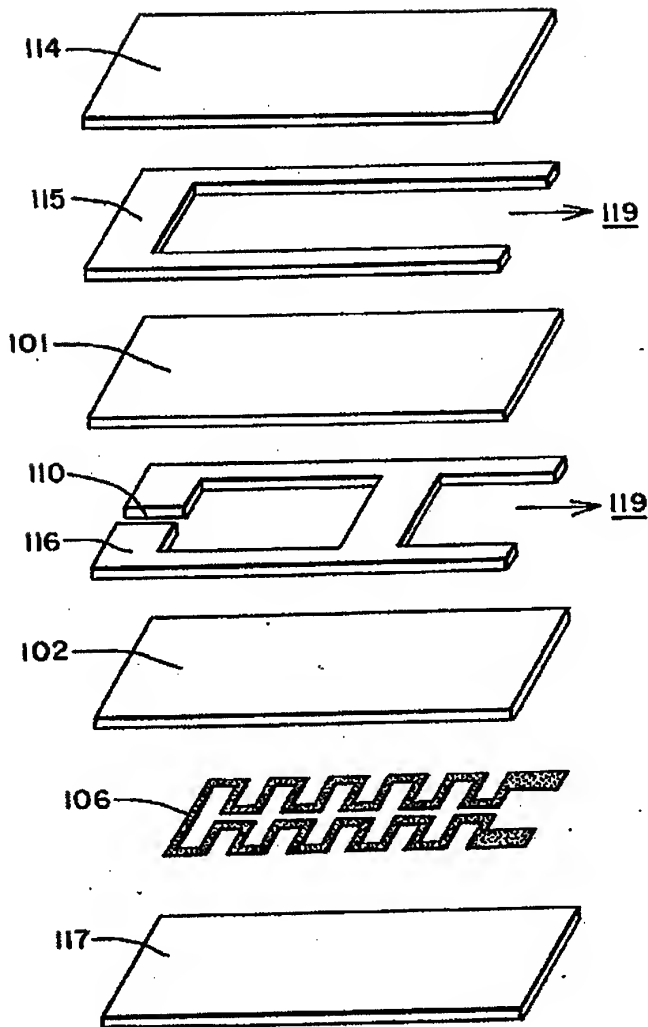


---□--- 변환 전압 0.4V  
 ---◇--- 변환 전압 1.0V  
 ---○--- 변환 전압 0.8V

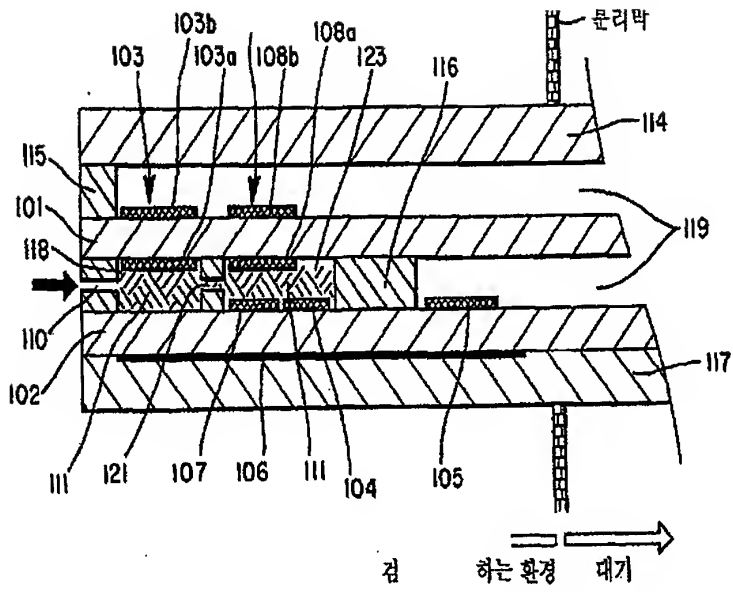
도 25



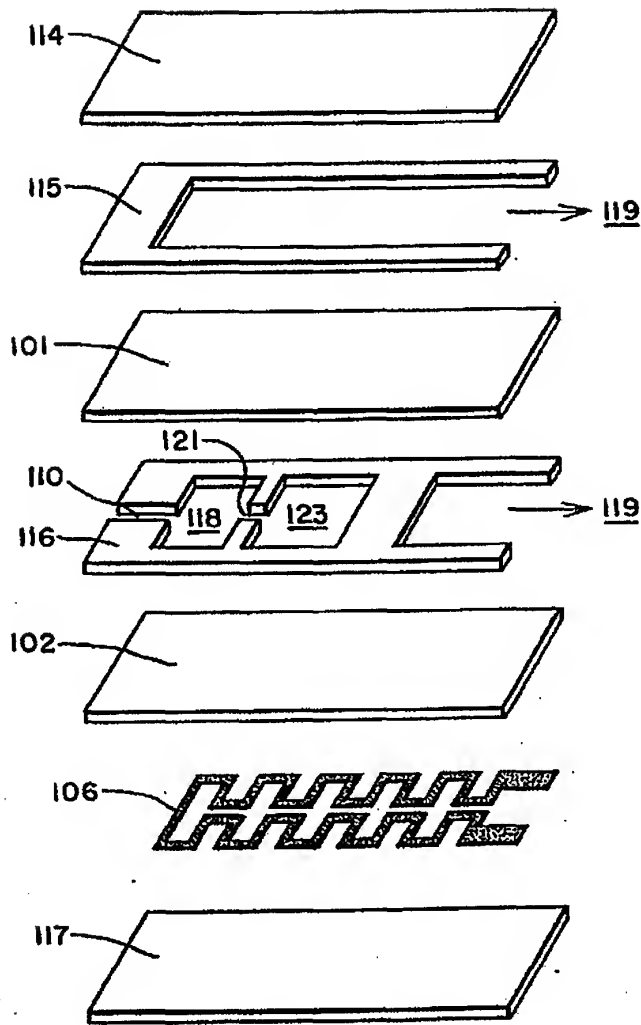
도면6



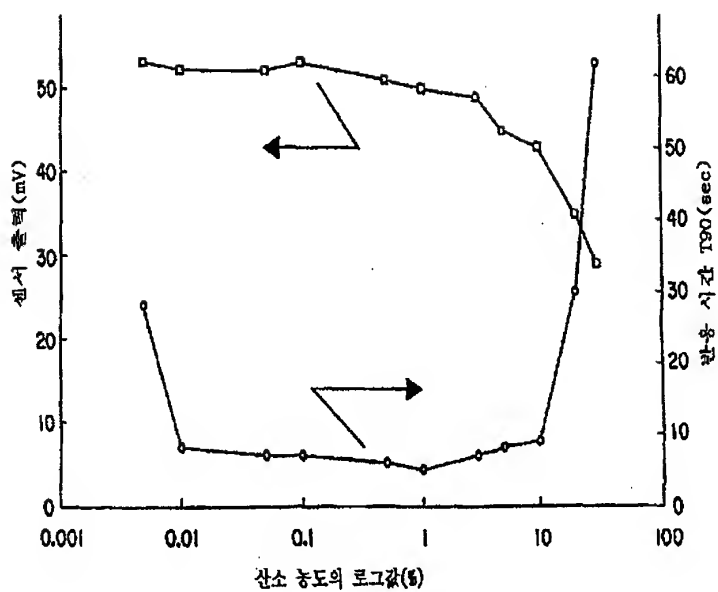
도면7



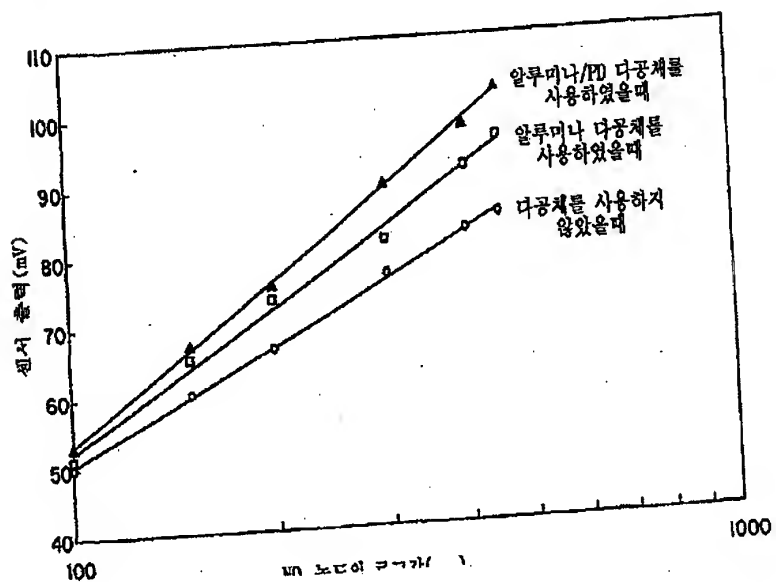
도면 8



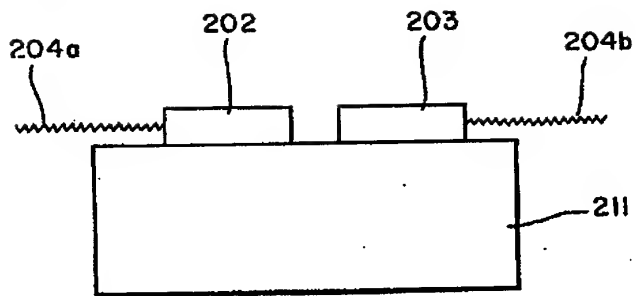
도면9



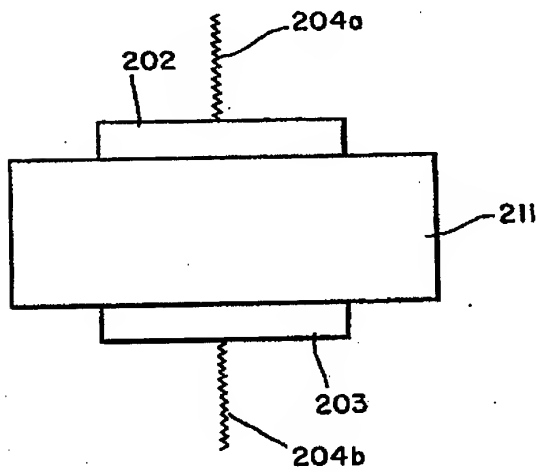
도면10



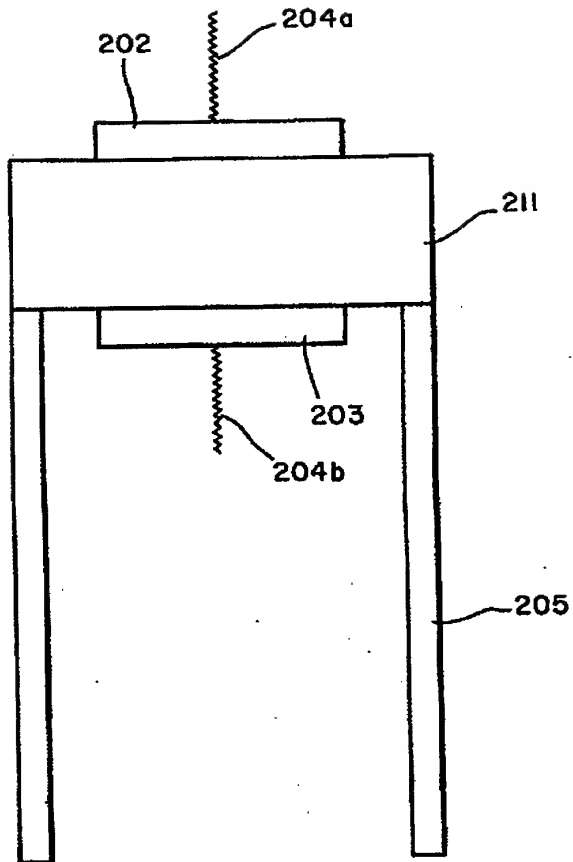
도면11



도면12

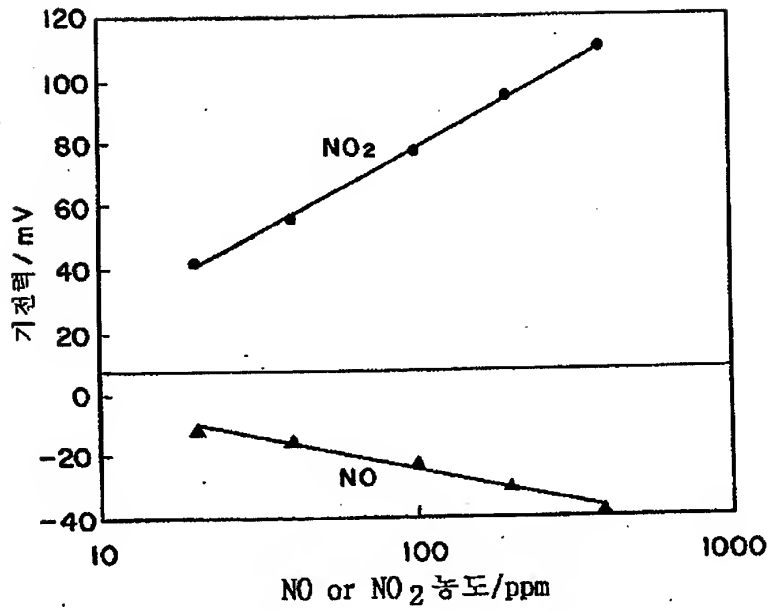


도면 13

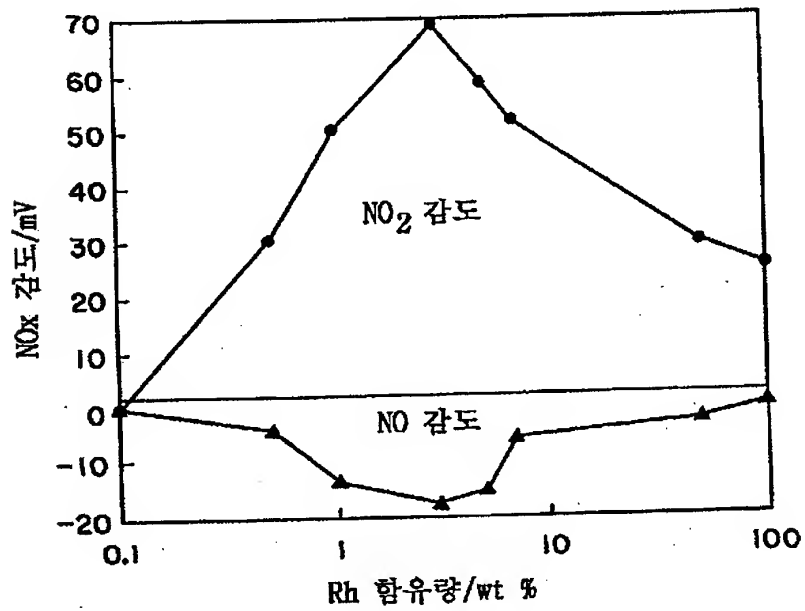




도면14

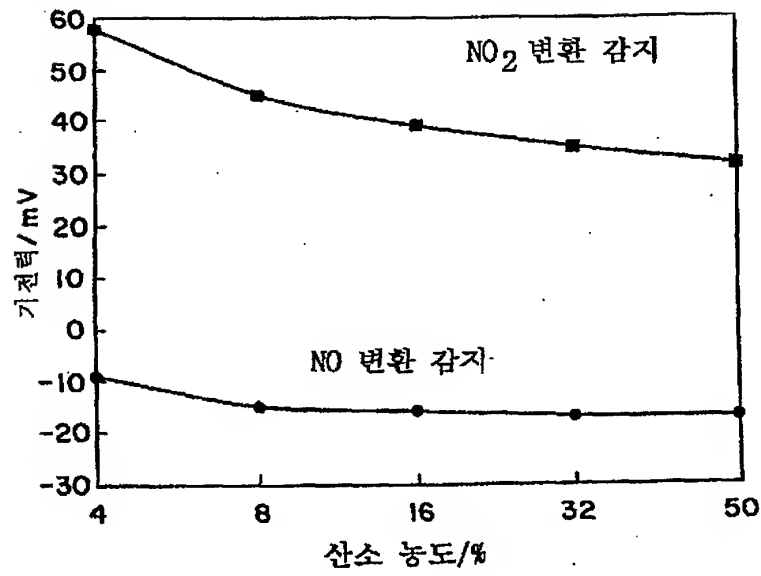


도면15



28-25

도면 16





도면 18

